

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-340232

(43)Date of publication of application : 08.12.2000

---

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01B 31/02

H01M 10/40

---

(21)Application number : 11-327768

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 18.11.1999

(72)Inventor : KAMEDA TAKASHI  
ISHIHARA MASAJI

---

(30)Priority

Priority number : 10336796  
11080904

Priority date : 27.11.1998  
25.03.1999

Priority country : JP  
JP

---

(54) CARBON MATERIAL FOR ELECTRODE AND NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbon material for an electrode having a high electrode filling property, high energy density, and an excellent quick charging/discharging property.

SOLUTION: In this carbon material for an electrode, a surface interval (d002) by a wide angle X-ray diffraction method (002) is less than 0.337 nm, the crystallite size (Lc) is 90 nm or larger, R value which is the ratio of the peak intensity of 1360 cm<sup>-1</sup> versus the peak intensity at 1580 cm<sup>-1</sup> is 0.2 or more, and a tap density is 0.75 g/cm<sup>3</sup> or more.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3534391

[Date of registration] 19.03.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The carbon material for electrodes characterized by for the R value whose spacing (d002) of the field by the wide angle X-ray diffraction method (002) is the peak intensity ratio of  $1360\text{cm}^{-1}$  to the peak intensity [ in / in less than  $0.337\text{nm}$  and microcrystal size ( $L_c$ ) /  $90\text{nm}$  or more and an Ar-ion-laser Raman spectrum ] of  $1580\text{cm}^{-1}$  being 0.20 or more, and tap density being three or more  $0.75\text{ g/cm}$ .

[Claim 2] The carbon material for electrodes according to claim 1 characterized by true density being three or more  $2.21\text{ g/cm}$ .

[Claim 3] The carbon material for electrodes according to claim 1 or 2 characterized by a BET specific surface area being under  $18\text{m}^2/\text{g}$ .

[Claim 4] The carbon material for electrodes according to claim 1 to 3 characterized by mean particle diameter being 2-50 micrometers.

[Claim 5] The carbon material for electrodes according to claim 1 to 4 characterized by the full width at half maximum of  $1580\text{cm}^{-1}$  in an Ar-ion-laser Raman spectrum being one or more [  $20\text{cm} -$  ].

[Claim 6] The double layer structure carbon material for electrodes manufactured by carbonizing this organic compound after mixing a carbon material according to claim 1 to 5 with an organic compound.

[Claim 7] The nonaqueous rechargeable battery characterized by said some of carbonaceous ingredients [ at least ] being carbonaceous ingredients according to claim 1 to 6 in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which has the nonaqueous electrolyte which consists a lithium of the negative electrode containing occlusion and the carbonaceous ingredient which can be emitted, a positive electrode, and a solute and a nonaqueous solvent.

[Claim 8] The nonaqueous rechargeable battery according to claim 7 said whose solutes are one or more compounds chosen from  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , and the group which it becomes from  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ , and  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ .

[Claim 9] The nonaqueous rechargeable battery according to claim 7 or 8 characterized by a nonaqueous solvent containing annular carbonate and chain-like carbonate.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the nonaqueous rechargeable battery which used the carbon material for electrodes, and it. furthermore, the carbon material for electrodes which can constitute the nonaqueous rechargeable battery which is high capacity and has good quick charge/discharge capability in detail -- it is preferably related with the carbon material for negative electrodes.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the rechargeable battery of high capacity is needed with the miniaturization of electronic equipment. Especially compared with a nickel cadmium battery and a nickel hydride battery, the lithium secondary battery with a high energy density has attracted attention. Although to use a lithium metal at first was tried as the negative-electrode ingredient, while repeating charge and discharge, the lithium deposited in the shape of resin (the shape of a dendrite), the separator was penetrated, even the positive electrode reached, and it became clear that there was a danger of short-circuiting two poles. Therefore, its attention has been paid to the ingredient of a carbon system which can prevent generating of a dendrite instead of a metal electrode.

[0003] Kamiichi of the cell which adopted the difficulty graphite nature carbon material with low degree of crystallinity as the negative-electrode ingredient as a nonaqueous electrolyte rechargeable battery which used the carbon system ingredient was carried out first. Then, Kamiichi of the cell using graphites with high degree of crystallinity is carried out, and it has resulted in current. The electric capacity of a graphite is 372 mAh/g and theory top max, and if the electrolytic solution is chosen appropriately, it can obtain the cell of a high charge-and-discharge capacity. Using the carbonaceous object which has double layer structure as furthermore shown in JP,4-171677,A is also examined. This is based on the idea of compensating demerit, crystallinity combining the advantage (high capacity and irreversible capacity being small) of a high graphite, demerit (the propylene carbonate system electrolytic solution being disassembled), and the advantage (it excelling in stability with the electrolytic solution) and demerit (irreversible capacity being large) of a carbonaceous object with low degree of crystallinity, and employing the mutual advantage efficiently.

[0004] Compared with a difficulty graphite nature carbon material, crystallinity of graphites (double layer carbonaceous object containing a graphite and a graphite) is high, and its true density is high. Therefore, if a negative electrode is constituted using the carbon material of these graphites, high electrode restoration nature is obtained and the volume energy density of a cell can be raised. When it constitutes a negative electrode from graphite system powder, a binder is mixed with powder, the

slurry which added the dispersion medium is created, this is applied to the metallic foil which is a charge collector, and, generally the approach of drying a dispersion medium is used after that. Under the present circumstances, it is common to establish the process which performs compression molding further for the purpose of sticking by pressure to a powdered charge collector, equalization of the plate thickness of an electrode, and improvement in plate capacity. By this pressing operation, the plate consistency of a negative electrode improves and the energy density per volume of a cell improves further.

[0005] However, it is high crystallinity and, also industrially, the particle shape of an available common graphite ingredient is the shape of a scale, a lepidic form, and tabular. It is considered that the carbon crystal mesh plane originates in becoming a graphite crystallinity graphite by carrying out laminating growth in the one direction that this particle shape is the shape of a scale, a lepidic form, and tabular. Since there is little abundance of the crystal edge side which a lithium ion can frequent because particle shape is the shape of a scale, a lepidic form, and tabular and there is much abundance of the BESARU side which does not participate in receipts and payments of a lithium ion although discharge capacity with it is shown because of the crystalline height when these graphite ingredients are used for the negative electrode of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery, the fall of capacity is seen in the rapid charge and discharge in high current density. [ there is little irreversible capacity and big ] Moreover, since a particle gap will not fully be secured by one side although a plate consistency rises according to condensation if a graphite particle is plate-ized through the above-mentioned plate production process, migration of a lithium ion is barred and there is a problem that the quick charge/discharge capability as a cell will fall.

[0006] Furthermore, when a tabular graphite particle is fabricated as an electrode, the plate surface of fine particles is arranged by an electrode plate side and parallel by the high probability under the effect of the spreading process of a slurry, and the pressing operation of a plate. Therefore, the edge side of the graphite microcrystal which constitutes each fine-particles particle is a comparatively high probability, and is fabricated by physical relationship perpendicular to an electrode surface. When charge and discharge were performed in the state of such a plate, by moving between forward negative electrodes, the lithium ion from which it is inserted and desorbed at a graphite once needed to turn around the fine-particles front face, and also had the problem that it was remarkable and disadvantageous, in respect of the migration effectiveness of the ion in the inside of the electrolytic solution. Furthermore, since the particle was carrying out the tabular configuration, the opening left behind to the electrode after shaping also had the problem that it will be shut, to the electrode exterior. That is, since free circulation of the electrolytic solution with the electrode exterior was barred, there was a problem that migration of a lithium ion was barred.

[0007] On the other hand, the ratio of the crystal edge side which a lithium ion frequents considers as the negative-electrode ingredient which carried out the spherical gestalt which can secure an opening required for migration of the lithium ion within a plate highly, the graphitization object of a meso carbon micro bead is proposed, and it is already commercialized. If the gestalt is spherical, even if it will pass through an above-mentioned plate pressing operation by the area to which a lithium ion can frequent a particle increasing if the ratio of an edge side is high, the isotopy of a flaw and an edge side is maintained for an alternative array by each fine-particles particle, and the passing speed of the ion in the inside of an electrode plate is maintained good. Furthermore, the opening which remained inside the electrode originates in the particle shape, and since it is in the condition connected with the electrode exterior, migration of a lithium ion is comparatively free and serves as the electrode structure where it can respond also to rapid charge and discharge. However, since a meso carbon micro bead has the low crystal structure level as a graphite, the limitation of electric capacity is as low as 300 mAh/g, and it is already known widely that it is inferior to the shape of a scale, a lepidic form, and a tabular graphite.

[0008] Paying attention to these problems, invention which specified the configuration of the graphite used for a nonaqueous electrolyte rechargeable battery is also performed. JP,8-180873,A -- a scale -- invention which specified the ratio of a \*\* particle and the particle which is not a scale-like comparatively etc. is indicated. one of these -- JP,8-83610,A -- this -- reverse -- more -- a scale -- it is indicated that a \*\* particle is desirable.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The practical use cell is asked for the electrode which combines high electric capacity and the outstanding quick charge/discharge capability. The electrode which fully fills such a demand has still come [ however, ] to be offered. For this reason, to improve the quick charge/discharge capability of the shape of a scale, a lepidic form, and a tabular graphite ingredient especially is desired strongly. Then, it made for this invention to solve the trouble of the conventional technique in response to the demand from such the former into the technical problem. That is, it made to offer the carbon material for electrodes which the electrode restoration nature of an ingredient is high, and is a high energy consistency, and was excellent in quick charge/discharge capability into the technical problem which should be solved.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to solve an above-mentioned technical problem, as a result of this invention persons' repeating examination wholeheartedly, in order to improve the engine performance of an electrode The thickness direction of the graphite particle which maintains high discharge capacity because the interior of a graphite particle is a high crystal, and is carrying out tabular is comparatively thick, By moreover, the thing for which the graphite particle which is high [ the rate of an abundance ratio of the edge section ] by what it is [ the thing ] ruined (particle which has a crack and bending in a BESARU side and the edge section of a crystal exposed to it) is used By raising more nearly isotropic arrangement of a particle, i.e., isotropic arrangement of an edge part, because make the amount of the part which a lithium ion can frequent increase and graphite particle shape will use a carbon material with high restoration nature more nearly spherically further soon It came to acquire knowledge that the electrode which was excellent in high capacity quick charge/discharge capability and a cycle property is obtained.

[0011] The carbon material for electrodes of this invention is completed based on such knowledge. The spacing (d002) of the field by the wide angle X-ray diffraction method (002) in the first place Less than 0.337nm, The R value whose microcrystal size (Lc) is the peak intensity ratio of 1360cm<sup>-1</sup> to the peak intensity of 1580cm<sup>-1</sup> in 90nm or more and an Ar-ion-laser Raman spectrum 0.20 or more It is what is characterized by tap density being three or more 0.75 g/cm. And this invention [ second ] After mixing with an organic compound the carbon material which has the above-mentioned property as a carbon material for electrodes, It is what is characterized by using the double layer structure carbon material obtained by carbonizing this organic compound. In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which has the nonaqueous electrolyte which consists [ third ] a lithium of the negative electrode containing occlusion and the carbonaceous ingredient which can be emitted, a positive electrode, and a solute and an organic system solvent Said some of carbonaceous ingredients [ at least ] are the nonaqueous rechargeable batteries characterized by being the carbonaceous ingredient or double layer structure carbonaceous ingredient which has the above-mentioned property.

[0012]

[Embodiment of the Invention] The carbon material for electrodes, the double layer structure carbon material for electrodes, and rechargeable battery of this invention are explained below at a detail.

[0013] It is characterized by the carbon material for electrodes of carbon material this invention for electrodes having the R value which is the peak intensity ratio of 1360cm<sup>-1</sup> to the peak intensity of 1580cm<sup>-1</sup> in the spacing (d002), the microcrystal size (Lc), and the Ar-ion-laser Raman spectrum of

the field by the wide angle X-ray diffraction method (002), and tap density in the predetermined range. That is, the spacing ( $d_{002}$ ) of the field according [ the carbon material for electrodes of this invention ] to a wide angle X-ray diffraction method (002) is less than 0.337nm, and microcrystal size ( $L_c$ ) is 90nm or more. Moreover, 0.20 or more, the R value which is the peak intensity ratio of 1360 $\text{cm}^{-1}$  to the peak intensity of 1580 $\text{cm}^{-1}$  in an Ar-ion-laser Raman spectrum can choose 0.25 or more things especially preferably, and can use the carbon material for electrodes of this invention especially 0.23 or more preferably. As for the upper limit of an R value, 0.5 or less are [ that what is necessary is just 0.9 or less / 0.7 or less ] especially preferably desirable. Furthermore, the carbon material for electrodes of this invention is characterized by tap density being three or more 0.75 g/cm, and it is three or more 0.80 g/cm preferably, and upper limits are 1.20 g/cm<sup>3</sup> more preferably three or less 1.40 g/cm.

[0014] The spacing ( $d_{002}$ ) and microcrystal size ( $L_c$ ) of a field by the wide angle X-ray diffraction method (002) show that it is a value showing the crystallinity of carbon material bulk, and it is a crystalline high carbon material, so that microcrystal size ( $L_c$ ) is so large that the value of the spacing ( $d_{002}$ ) of a field (002) is small. Moreover, the R value which is the peak intensity ratio of 1360 $\text{cm}^{-1}$  to the peak intensity of 1580 $\text{cm}^{-1}$  in an Ar-ion-laser Raman spectrum in this invention is an index with which the crystallinity near the front face of a carbon particle is expressed (about [ from a particle front face ] 100Å), crystallinity is so low that an R value is large, or it is shown that the crystallized state is confused.

[0015] In this invention, the spacing ( $d_{002}$ ) of the field by the wide angle X-ray diffraction method (002) Namely, less than 0.337nm, Although the crystallinity of a carbon particle is high, the carbon material for electrodes whose R value which microcrystal size ( $L_c$ ) is 90nm or more, and is the peak intensity ratio of 1360 $\text{cm}^{-1}$  to the peak intensity of 1580 $\text{cm}^{-1}$  in an Ar-ion-laser Raman spectrum is 0.20 or more It is shown that it is ruined and the abundance of a condition with much distortion, i.e., the edge section, is high. Furthermore, the carbon material for electrodes whose tap density is three or more 0.75 g/cm shows that the filling factor of an electrode is high and particle shape has a radius of circle.

[0016] In this specification, "tap density" means the bulk density after carrying out a tap 1000 times, and it is expressed with the following formulas.

[Equation 1] Tap density = restoration volume of the mass/fine particles of restoration fine particles

[0017] Although the packing structure of a fine-particles particle is influenced by extent of the magnitude of a particle, a configuration, and the interaction force between particles etc., on these specifications, tap density is being used for it as an index which argues about packing structure quantitatively. Various formulas are proposed as a formula showing tap restoration behavior. as the example -- degree type: -- [Equation 2]  $\rho - \rho_n = A \exp(-k \cdot n)$

\*\*\*\*\* -- things are made. Bulk density [ in / in  $\rho$  / the end of restoration ] and  $\rho_n$  are [ here, ] the bulk density at the time of n times restoration, and k and A are constants. The "tap density" as used in this specification considers that the bulk density at the time of the 1000 times tap restoration to 20cm three cels ( $\rho_{1000}$ ) is final bulk density  $\rho$ .

[0018] As long as the carbon material for electrodes of this invention fulfills these conditions, especially other physical properties are not restricted. However, the desirable range of other physical properties is as follows. Within the limits whose mean particle diameter is 2-50 micrometers is suitable for the carbon material for electrodes of this invention, it is desirable that it is within the limits which is 4-35 micrometers, and it is [ it is more desirable that it is within the limits which is 5-27 micrometers, and ] still more desirable that it is the range which is 7-19 micrometers. In addition, the range indicated by "--" in this specification shows the range including the numeric value indicated before and behind "--."

[0019] As for especially the carbon material for electrodes of this invention, it is desirable that a

BET specific surface area is below  $13\text{m}^2/\text{g}$  under  $18\text{m}^2/\text{g}$  and below  $15\text{m}^2/\text{g}$ . Moreover, it is desirable that the full width at half maximum of  $1580\text{cm}^{-1}$  in an Ar-ion-laser Raman spectrum is one or more  $[20\text{cm}^{-1}]$ , as for an upper limit, it is desirable that it is one or less  $[27\text{cm}^{-1}]$ , and especially  $21\text{--}26\text{cm}^{-1}$  can be chosen and used. Furthermore, as for the carbon material for electrodes of this invention, it is desirable that true density is three or more  $2.21\text{ g/cm}^3$ , it is more desirable that they are three or more  $2.22\text{ g/cm}^3$ , and it is desirable that they are especially three or more  $2.24\text{ g/cm}^3$ .

[0020] In the flow type particle image analysis meter which the carbon material for electrodes of this invention photos at a time thousands of one particle distributed in liquid using a CCD camera, and can compute the average shape parameter That from which the average circularity (it is set to 1, so that a particle image is close to a perfect circle, and it becomes such a small value by the ratio which used the boundary length of a granular structure product equivalent circle as the molecule, and made the denominator the boundary length of the picturized particle projection image that it is carrying out convexo-concave one or a particle image is long and slender) for all particles becomes 0.940 or more is desirable. Moreover, the G value which is the surface ratio of the peak area (integral value of  $1480\text{--}1680\text{cm}^{-1}$ ) of a near  $[1580\text{cm}^{-1}]$  to the peak area (integral value of  $1260\text{--}1460\text{cm}^{-1}$ ) of the near  $/1360\text{cm}^{-1}/$  in an argon laser Raman spectrum ] is desirable, the carbon material for electrodes of this invention is less than 2.5 more preferably less than 3.0, and it is desirable that a minimum is 1.0 or more although there is especially no limit.

[0021] Even if it uses the carbon material produced naturally, the carbon material manufactured artificially may be used for the carbon material for electrodes of this invention. Moreover, especially the manufacture approach of the carbon material for electrodes of this invention is not restricted, either. The carbon material for electrodes which follows, for example, has the above-mentioned property using judgment means, such as sieving and pneumatic elutriation, can also be sorted out and acquired. The most desirable manufacture approach is an approach of adding and reforming dynamic energy processing to the carbon material produced naturally or the carbon material manufactured artificially, and manufacturing the carbon material for electrodes. Then, this mechanical energy processing is explained below.

[0022] The carbon materials of the raw material used as the object which adds mechanical energy processing are natural or artificial graphite powder and carbonaceous powder which is a graphite precursor. These graphite powder and carbonaceous powder have that desirable  $30\text{nm}$  or more and whose true density less than  $0.340\text{g/cm}^3$  and microcrystal size ( $L_c$ ) are three or more  $2.25\text{ g/cm}^3$  for a spacing ( $d_{002}$ ). That whose spacing ( $d_{002}$ ) is less than  $0.338\text{nm}$  especially is more desirable, and what is less than  $0.337\text{nm}$  is still more desirable. Moreover, as for microcrystal size ( $L_c$ ), what is  $90\text{nm}$  or more is more desirable, and what is  $100\text{nm}$  or more is still more desirable. What is  $15\text{ micrometers}$  or more is more desirable, what is  $10\text{ micrometers}$  or more is desirable, and what is  $25\text{ micrometers}$  or more is [ as for mean particle diameter, what is  $20\text{ micrometers}$  or more is still more desirable, and ] further more desirable. About the upper limit of mean particle diameter, what is  $500\text{ micrometers}$  or less is more desirable, what is  $1\text{mm}$  or less is desirable, and what is  $200\text{ micrometers}$  or less is [ what is  $250\text{ micrometers}$  or less is still more desirable, and ] further more desirable.

[0023] Graphite powder and carbonaceous powder can be used as a raw material, even if crystallinity is high and it is low. Since the raw material with low crystallinity has comparatively low plane orientation nature and turbulence is in structure, a grinding side is comparatively isotropic and it is easy to obtain the processing roundish [ wore ] by performing mechanical energy processing. Moreover, after performing mechanical energy processing, crystallinity can be raised if it heat-treats further.

[0024] In the carbon material used as the object which adds mechanical energy processing, the high orientation graphite into which the hex-steel side was greatly grown up in plane orientation as a high





shave off. On the other hand, processing generates a crack inside a particle and is divided roughly into two, the bulk crushing made to spread and the surface grinding cutting off a particle front face. Bulk crushing advances according to impulse force, compressive force, and shearing force, and surface grinding advances according to the grinding force and shearing force. Grinding is the processing which combined variously the class and processing of the force applied to these matter. The combination can be suitably determined according to the processing purpose.

[0031] Although grinding may be performed using chemical reactions and cubical expansion, such as blasting, it is common to carry out using machineries, such as a grinder. As for the grinding processing used for manufacture of the carbon material for electrodes of this invention, it is desirable that it is the processing to which the rate that is not concerned with the existence of bulk crushing but finally surface treatment occupies becomes high. That is because the surface grinding of a particle takes the angle of a graphite particle or a carbonaceous particle, and introduces a radius of circle into particle shape, so it is important. After bulk crushing progresses to some extent, surface treatment may specifically be performed, only surface treatment may be performed for bulk crushing to \*\*\*\*\*, and bulk crushing and surface treatment may be further performed to coincidence. It is desirable to perform grinding processing surface grinding finally progresses and the rough edge of the character of processing is rounded off from the front face of a particle.

[0032] The equipment which performs mechanical energy processing is chosen from what has possible performing the above-mentioned desirable processing. When this invention persons inquired, it became clear that the equipment which repeats mechanical works, such as compression by which the interaction of a particle also included impulse force in the subject, friction, and shearing force, and is given to a particle is effective. When it specifically has the rotor which installed many blades in the interior of casing and the rotor carries out high-speed rotation, the equipment which performs surface treatment is desirable, giving mechanical works, such as impact compression, friction, and shearing force, to the carbon material introduced into the interior, and advancing bulk crushing. Moreover, it is more desirable by circulating or circulating a carbon material that it is what has the device in which a mechanical work is repeated and given.

[0033] Nara Machine Factory hybridization system can be mentioned as an example of such desirable equipment. When processing using this equipment, it is desirable to carry out [ second ] peripheral velocity of the rotor to rotate in 30–100m /, it is more desirable to carry out [ second ] in 40–100m /, and it is still more desirable to carry out [ second ] in 50–100m /. Moreover, although it is also possible to pass a carbon material, as for processing, it is desirable to make the inside of 30-second or more equipment circulate or pile up, and to process it, and it is more desirable to make the inside of 1-minute or more equipment circulate or pile up, and to process it.

[0034] It is desirable to perform heat treatment to which the true density of the carbonaceous powder used as a raw material raises crystallinity further after performing mechanical energy processing, when crystallinity is not so high at less than 2.25. It is desirable to perform heat treatment above 2000 degrees C, it is more desirable to carry out above 2500 degrees C, and it is still more desirable to carry out above 2800 degrees C. While the graphite particle or the carbonaceous particle had maintained high crystallinity on the whole by performing such mechanical energy processing, it becomes coarse only near the front face of a particle, and it serves as a particle which distortion and an edge side exposed. By this, the field which a lithium ion can frequent will increase and it will have a high capacity also in high current density.

[0035] The R value which is the peak intensity ratio of 1360cm<sup>-1</sup> to the peak intensity of 1580cm<sup>-1</sup> in the spacing (d002), the microcrystal size (Lc), and the Ar-ion-laser Raman spectrum of the field by the wide angle X-ray diffraction method (002) as the crystallinity of a particle and the granularity on the front face of a particle, i.e., an index of the edge side abundance of a crystal, can be used. Generally, the value of a carbon material of the spacing (d002) of a field (002) is small, and

microcrystal size ( $L_c$ ) of an R value is as small as a large thing. That is, a graphite particle or the whole carbonaceous particle is the almost same crystallized state. On the other hand, although the carbon material for electrodes of this invention has the small value of the spacing ( $d_{002}$ ) of a field (002) and microcrystal size ( $L_c$ ) is large, the R value has taken the large value. That is, although the crystallinity of carbon material bulk is high, the crystallinity near the front face of a carbon particle is confused (about [ from a particle front face ] 100Å), and it means that exposure of an edge side has increased. Moreover, this mechanical energy processing can introduce a radius of circle into a particle, and can raise the restoration nature of these particles.

[0036] In order to raise the restoration nature of a fine-particles particle, it is known that it is good to be filled up with the smaller particle which can enter the opening made between particles. For this reason, if grinding etc. is processed and particle size is made small to carbonaceous or a graphite particle, it is possible that restoration nature increases, but even if it makes particle size small by such approach, generally restoration nature will fall on the contrary. It is thought by grinding as this cause that it is because particle shape becomes an indeterminate form more.

[0037] On the other hand, the rate that the opening of a packed bed occupies falls, so that there is much number (coordination number  $n$ ) of a particle in contact with the one particle in a fine-particles particle group (view particle). That is, as a factor which affects a filling factor, the ratio of the magnitude of a particle and a presentation ratio, i.e., particle size distribution, are important. However, the carbonaceous or the graphite particles before the processing which this examination is performed by the globular form particle group like a model, and is dealt with by this invention are the shape of a scale, a lepidic form, and tabular, and even if they control particle size distribution by only general grinding, a classification, etc. and try a filling factor with the method of being higher, they cannot produce so much high restoration condition.

[0038] Generally, the shape of a scale, a lepidic form, tabular carbonaceous, or a graphite particle is in the inclination for restoration nature to get worse, so that particle diameter becomes small. This caused further adhering by a certain amount of [ the more detailed indeterminate form particle on a particle front face a particle indeterminate-form-sizes more by grinding, and letter objects of a projection, such as "a split", and "peel and write", "bending", carry out / a particle / the increment in generation on the surface of a particle ] reinforcement etc., and is considered for resistance between contiguity particles to become large and to worsen restoration nature. These indeterminate form nature should decrease, if particle shape approaches a globular form, even if particle diameter will become small, reduction of restoration nature should decrease, and tap density comparable also at the diameter carbon powder of a large drop or the diameter carbon content of a granule will be shown theoretically.

[0039] By examination of this invention persons, true density is almost equal, and by carbonaceous or a graphite particle also with almost equal mean particle diameter, it is checked that a value with high tap density is shown, so that a configuration is spherical. That is, it is important to make the configuration of a particle roundish and to bring close to it spherically. If particle shape approaches spherically, restoration nature's of fine particles will improve greatly to coincidence. In this invention, the tap density of fine particles is adopted as the index of whenever [ conglomeration ] for the above reason. When the restoration nature of the particulate matter after processing is going up compared with processing before, the result to which the particle spheroidized can be considered by the used art. Moreover, the result of having spheroidized can be considered if the tap density of the carbon material obtained when it processes reducing particle size greatly in the approach of this invention is a high value compared with the tap density of the carbon material of a comparable particle size obtained by general grinding.

[0040] In this invention, after performing mechanical energy processing, the carbonaceous or the graphite particle which performed the classification and removed fines and/or a rough part can also

be used. Well-known technique can be used for a classification. The R value which is the peak intensity ratio of  $1360\text{cm}^{-1}$  to the peak intensity of  $1580\text{cm}^{-1}$  in an Ar-ion-laser Raman spectrum by performing above-mentioned processing by 0.01–0.25 The raw material graphite powder whose microcrystal size (Lc) the spacing (d002) of the field by the wide angle X-ray diffraction method (002) is less than 0.337nm, and is 90nm or more by performing mechanical energy processing 1.5 or more times of the R value of the graphite powder before the R value which is the peak intensity ratio of  $1360\text{cm}^{-1}$  to the peak intensity of  $1580\text{cm}^{-1}$  in an Ar-ion-laser Raman spectrum processing, Although more than twice and especially an upper limit are not limited preferably, usually Ten or less times, Seven or less times can be adopted preferably and the carbon material for electrodes whose microcrystal size (Lc) the spacing (d002) of the field by the wide angle X-ray diffraction method (002) is less than 0.337nm, and is 90nm or more and whose tap density is the processed graphite powder of three or more [ 0.75g //cm ] can be offered.

[0041] The double layer structure carbon material for electrodes of double layer structure carbon material this invention for electrodes can be prepared by carrying out baking carbonization of this organic compound, after mixing the organic compound carbonized by the baking process and the carbon material for electrodes of this invention which has said property. If the organic compound mixed with the carbon material for electrodes is carbonized by calcinating, especially the class will not be restricted. Therefore, even if it is the organic compound which advances carbonization by the liquid phase, you may be the organic compound which advances carbonization by solid phase. Moreover, the organic compound mixed with the carbon material for electrodes may be a single organic compound, or may be the mixture of two or more sorts of organic compounds.

[0042] Heat treatment pitches, such as an ethylene tar pitch obtained by heat-treating petroleum system heavy oil, such as naphtha tar division-into-equal-parts solution system heavy oil which carries out a byproduction as an organic compound which advances carbonization by the liquid phase at the time of pyrolyses, such as direct-current system heavy oil, such as coal system heavy oil, such as a coal-tar pitch from a soft pitch to a hard pitch and coal liquid, and an asphaltene, a crude oil, and naphtha, and decomposition system heavy oil, FCC decantation oil, and the Ashland pitch, etc. can be used. Furthermore, matter, such as sulfur ring compounds, such as nitrogen ring compounds, such as aromatic hydrocarbon, such as permutation phenol resin, such as vinyl system giant-molecules [ such as a polyvinyl chloride polyvinyl acetate, a polyvinyl butyral, and polyvinyl alcohol, ], 3-methyl phenol formaldehyde-resins, 3, and 5-dimethylphenol formaldehyde resins, an acenaphthylene, deca cyclene, and an anthracene, phenazine, and an acridine, and a thiophene, can be raised.

[0043] Moreover, as an organic compound which advances carbonization by solid phase, thermosetting resin, such as aromatic series system polymers, such as chain-like vinyl resin, such as naturally-occurring polymers, such as a cellulose, a polyvinylidene chloride, and a polyacrylonitrile, and polyphenylene, furfuryl alcohol resin, phenol-formaldehyde resin, and imide resin, a thermosetting resin raw material like furfuryl alcohol, etc. can be mentioned. Moreover, they can be suitably used by choosing a solvent and carrying out dissolution dilution if needed, making these organic compounds adhere to the front face of a powder particle. As an approach of manufacturing the double layer structure carbon material for electrodes of this invention from these organic compounds and the carbon material for electrodes, the typical manufacture approach which consists of the following processes can be illustrated.

[0044] (The 1st process) The process which mixes an organic compound with the carbon material for electrodes using a mixer, a kneading machine, etc. of various marketing if needed with a solvent, and obtains mixture.

(The 2nd process) (process carried out if needed)

The process which obtains remaining as it is or the intermediate product which heated agitating as

occasion demands and removed the solvent for said mixture.

(The 3rd process) The process which heats said mixture or intermediate product at 500–3000 degrees C under inert gas ambient atmospheres, such as nitrogen gas, carbon dioxide gas, and argon gas, or a non-oxidizing atmosphere, and obtains the carbonization matter.

(The 4th process) (process carried out if needed)

The process which carries out [ processing / grinding, a crack, / classification ] fine-particles processing of said carbonization matter.

[0045] On the occasion of mixing of the first process, a solvent may be used and it is not necessary to use it. Although especially the class and amount are not restricted when using a solvent, a solvent which dissolves the above-mentioned organic compound which carries out use, or falls viscosity is desirable. Although especially the temperature at the time of mixing is not restricted, either, a room temperature to 100 degrees C or less 200 degrees C or less 300 degrees C or less are more preferably used by the room temperature from a room temperature, for example. An organic compound can be made to adhere to the front face of the powder particle of the carbon material for electrodes by mixing the carbon material for electrodes with an organic compound in the first process. 400 degrees C or more whenever [ stoving temperature / of the 2nd process ] is 300 degrees C or more usually 500 degrees C or more still more preferably preferably, and although especially an upper limit is not limited, it is 1500 degrees C or less especially preferably 2500 degrees C or less still more preferably 2800 degrees C or less preferably 3000 degrees C or less. Although the 2nd process can also be omitted, the 3rd process is performed, after usually performing the 2nd process and obtaining an intermediate product.

[0046] In heat-treatment of the 3rd process, heat history temperature conditions are important. Although the minimum temperature changes a little with the classes and the heat histories of an organic compound, 500 degrees C or more of 700 degrees C or more of usual are 900 degrees C or more still more preferably preferably. 3000 degrees C or less of 2800 degrees C or less of 2500 degrees C or less of upper limit temperature are usually 1500 degrees C or less especially preferably still more preferably preferably. A programming rate, a cooling rate, heat treatment time amount, etc. can be set as arbitration according to the purpose. Moreover, after heat-treating in a low-temperature field comparatively, a temperature up can also be carried out to predetermined temperature. Omitting is also possible although the 4th process is a process which performs grinding, crack, division processing, etc. and carries out fine-particles processing if needed. Moreover, the 4th process can also be performed before the 3rd process and can also be performed in great numbers before and after the 3rd process. A batch process or continuous system is sufficient as the reaction machine used for these processes. Moreover, one set or two or more sets are sufficient.

[0047] The carbonaceous object of the organic compound origin in the double layer structure carbon material for electrodes of this invention is comparatively (henceforth "coverage") usually desirable 0.1 to 50% of the weight, and 0.5 to 25% of the weight, more preferably, it adjusts one to 15% of the weight so that it may become 2 – 10 % of the weight still more preferably. Moreover, volume criteria mean particle diameter is desirable 2–70 micrometers, and 4–40 micrometers of 5–35 micrometers of double layer structure carbon materials for electrodes of this invention are 7–30 micrometers still more preferably more preferably. the specific surface area measured using the BET adsorption method -- for example, 0.1–10m<sup>2</sup>/g -- desirable -- 1–10m<sup>2</sup>/g -- further -- desirable -- 1–7m<sup>2</sup>/g -- it is 1–4m<sup>2</sup>/g especially preferably. Furthermore, as for the double layer structure carbon material for electrodes of this invention, in the diffraction diagram of the X-ray wide angle diffraction which made CuK alpha rays the line source, it is desirable not to exceed the degree of crystallinity of the carbonaceous used as a nucleus or a graphite particle.

[0048] the R value expressed with the ratio "IB/IA" of the peak PB (peak intensity IB) to which the

double layer structure carbon material for electrodes of this invention appears in the range of 1350–1370 $\text{cm}^{-1}$  to the peak PA (peak intensity IA) which appears in the range of 1580–1620 $\text{cm}^{-1}$  in the Raman spectrum analysis which used the Ar-ion-laser light of wavelength 5145 $\text{cm}^{-1}$  — desirable — 0.1 to 0.7 — further — desirable — 0.20 to 0.7 — it is 0.25–0.6 especially preferably. moreover, tap density — 0.70 – 1.40  $\text{g}/\text{cm}^3$  — it is preferably desirable 3 and to control in the range of 0.85 – 1.40  $\text{g}/\text{cm}^3$  still more preferably cm 0.75–1.40g /. By double layer structure-ization, since the tap density of the carbon material for electrodes improves further, the effectiveness that the configuration introduces a radius of circle further may show up. The particle front face of the carbon material of this invention for electrodes is ruined, and when it uses for the double layer structure carbon material for electrodes of this invention, the effectiveness that a binding property with the covered carbonaceous object increases can also be expected.

[0049] An electrode can be manufactured using the carbon material for electrodes of electrode this invention, or the double layer structure carbon material for electrodes. Especially the double layer structure carbon material for electrodes of this invention can be used for manufacture of an electrode very preferably. Especially the manufacture approach is not restricted but can be manufactured according to the approach generally used. The approach of adding a binder, a solvent, etc. to the carbon material for electrodes or the double layer structure carbon material for electrodes, making it the shape of a slurry as a typical approach, applying the obtained slurry to the substrate of metal charge collectors, such as copper foil, and drying can be mentioned. Moreover, the pack density of a plate can be raised and the amount of electrodes per unit volume can be made to increase by carrying out the consolidation of what carried out spreading desiccation of the carbon material for electrodes, or the double layer structure carbon material for electrodes with a roll press, a compression molding vessel, etc. Furthermore, the carbon material for electrodes or the double layer structure carbon material for electrodes can also be fabricated by approaches, such as compression molding, in the configuration of an electrode.

[0050] As a binder which can be used for electrode manufacture As opposed to a solvent Stable polyethylene and polypropylene, polyethylene terephthalate, Resin system giant molecules, such as aromatic polyamide and a cellulose, styrene-butadiene rubber, Rubber-like macromolecules, such as polyisoprene rubber, butadiene rubber, and ethylene-propylene rubber, A styrene butadiene styrene block copolymer, its hydrogenation object, Styrene ethylene Butadiene Styrene, a styrene isoprene styrene block copolymer, thermoplastic-elastomer-like giant molecules, such as the hydrogenation object, and syndiotactic one — 1 and 2-polybutadiene — Elasticity resin-like macromolecules, such as an ethylene-vinylacetate copolymer, and a propylene, an alpha olefin (carbon numbers 2–12) copolymer, Polyvinylidene fluoride, a vinylidene fluoride hexachloropropylene copolymer, Fluorine system giant molecules, such as polytetrafluoroethylene and a polytetrafluoroethylene ethylene copolymer, are mentioned, and the giant-molecule constituent which has the ion conductivity of a lithium ion further is also mentioned.

[0051] As a giant molecule which has ion conductivity, polyether system high molecular compounds, such as polyethylene oxide and polypropylene oxide, The bridge formation withers height molecule of a polyether compound, polyepichlorohydrin, poly FOSUFAZEN, A polysiloxane, a polyvinyl pyrrolidone, poly vinylidene carbonate, The system which compounded lithium salt or the alkali-metal salt which makes a lithium a subject with high molecular compounds, such as a polyacrylonitrile, Or the system which blended with this the organic compound which has high dielectric constants, such as propylene carbonate, ethylene carbonate, and gamma-butyrolactone, and the organic compound of hypoviscosity, such as straight chain-like carbonate, can be used. 10 to 5 or more second/cm of ion conductivity in such a room temperature of an ion conductivity macromolecule constituent is 10 to 3 or more second/cm more preferably.

[0052] Various kinds of gestalten can be taken as a mixed mode of the carbon material for

electrodes or the double layer structure carbon material for electrodes, and a binder. For example, the gestalt which both particle mixed, the gestalt mixed in the form where a fibrous binder becomes entangled with the particle of a carbonaceous object, or the gestalt with which the layer of a binder adhered to the particle front face of a carbonaceous object can be mentioned. As for both mixed rate, it is desirable to carry out binding material to 0.1 – 30% of the weight to the carbon material for electrodes or the double layer structure carbon material for electrodes, and it is more desirable to carry out to 0.5 – 10% of the weight. If 30% of the weight or more of binding material is added, the internal resistance of an electrode will become large, and at 0.1 or less % of the weight, it is in the inclination which is inferior in the binding property of a charge collector, the carbon material for electrodes, or the double layer structure carbon material for electrodes conversely.

[0053] The electrode which consists of a carbon material for electrodes of this invention, or a double layer structure carbon material for electrodes By performing a roll press, compression molding, etc. the consistency (it is called an electrode consistency below) of the active material layer on the electrode by which consolidation was carried out -- 0.5 – 1.7 g/cm<sup>3</sup> -- preferably 0.7 – 1.6 g/cm<sup>3</sup> and by considering as 0.7 – 1.55 g/cm<sup>3</sup> still more preferably The capacity per unit volume of a cell can be pulled out \*\* size, without spoiling efficient discharge and a low-temperature property. At this time, the carbon material for electrodes of this invention, or the double layer structure carbon material carbon material for electrodes The edge section is exposed from the front face of the condition, i.e., a particle, whose front face of a particle was high because the crystallinity inside a particle is high, and was ruined. [ of charge-and-discharge capacity ] Because or it is the particle shape (particle shape whose rate of the edge section was pulverized in the field and the direction of a right angle of a tabular particle, and the thickness direction in a particle became relatively thick, namely, increased) whose abundance of the edge section increases The dope or the area dedoped of a lithium ion to the double layer structure carbon material carbon material particle for the carbon material for electrodes or electrodes increases. Moreover, it is possible that it is performed more smoothly [ diffusion of a lithium ion ] few therefore that the opening in an electrode is shut because tap density is high, i.e., a carbon material is close to a globular form.

[0054] The carbon material for electrodes of rechargeable battery this invention and the double layer structure carbon material for electrodes are useful as electrodes of a cell. It is very useful as a negative-electrode ingredient of nonaqueous rechargeable batteries, such as a lithium secondary battery, especially. For example, the nonaqueous rechargeable battery which constituted the metal chalcogenide type positive electrode and carbonate system solvent the negative electrode produced according to the above-mentioned approach, and for the lithium ion batteries usually used combining the organic electrolytic solution made into a subject Capacity is large, the irreversible capacity accepted in an initial cycle is small, rapid charge-and-discharge capacity is high, and a cycle property is excellent, the shelf life and dependability of a cell in the neglect under an elevated temperature are high, and it excels in an efficient discharge property and the discharge property in low temperature extremely. Especially about selection of a required member, it is not restricted on cell configurations, such as a positive electrode which constitutes such a nonaqueous rechargeable battery, and the electrolytic solution. Although the ingredient of the member which constitutes a nonaqueous rechargeable battery below etc. is illustrated, the ingredient which can be used is not limited to these examples.

[0055] The ingredient which can emit [ occlusion and ] lithiums, such as carbonaceous ingredients, such as transition-metals oxide ingredient; graphites [, such as a lithium transition-metals multiple oxide ingredient; manganese dioxide, ] etc. fluoride, such as for example, lithium cobalt oxide, a lithium nickel oxide, and a lithium manganic acid ghost, can be used for the positive electrode which constitutes the nonaqueous rechargeable battery of this invention. Specifically, LiFeO<sub>2</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiMn(s) 2O<sub>4</sub> and these non-stoichiometric compounds, MnO<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub> and FeS<sub>2</sub>, Nb<sub>3</sub> S<sub>4</sub>, Mo<sub>3</sub>

S4, CoS<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CrO<sub>3</sub>, V<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, TeO<sub>2</sub>, and GeO<sub>2</sub> grade can be used. Especially the manufacture approach of a positive electrode is not restricted, but can be manufactured by the manufacture approach of the above-mentioned electrode, and the same approach.

[0056] It is desirable to use the valve metal which forms a passive state coat in a front face by anodic oxidation in the electrolytic solution, or its alloy for the positive-electrode charge collector used by this invention. As a valve metal, the metals belonging to IIIa, IVa, and Va group (3B, 4B, 5B group) and these alloys can be illustrated. The alloy containing aluminum, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, and these metals etc. can specifically be illustrated, and the alloy containing aluminum, Ti, Ta, and these metals can be used preferably. Since especially aluminum and its alloy are lightweight, its energy density is high and is desirable.

[0057] As the electrolytic solution used for the nonaqueous rechargeable battery of this invention, what dissolved the solute (electrolyte) in the nonaqueous solvent can be used. As a solute, an alkali-metal salt, quaternary ammonium salt, etc. can be used. It is desirable to use one or more compounds specifically chosen from LiClO<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, and the group that consists of LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>), and LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

[0058] as a nonaqueous solvent -- the shape of a chain, such as cyclic-ester compound;1, such as annular carbonate, such as ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, and vinylene carbonate, and gamma-butyrolactone, and 2-dimethoxyethane, -- chain-like carbonate, such as cyclic ether; diethyl carbonate, such as ether; crown ether, 2-methyl tetrahydrofuran, 1, 2-dimethyl tetrahydrofuran, 1, 3-dioxolane, and a tetrahydrofuran, ethyl methyl carbonate, and dimethyl carbonate, etc. can be used. A solute and a solvent may choose and use one kind, respectively, and may mix and use two or more sorts. That in which a nonaqueous solvent contains annular carbonate and chain-like carbonate is desirable also in these.

[0059] Especially the quality of the material or the configuration of a separator that are used for the nonaqueous rechargeable battery of this invention are not restricted. It dissociates so that a positive electrode and a negative electrode may not contact physically, and ionic permeability of a separator is high, and it is desirable that electric resistance is low. A separator is stable to the electrolytic solution and it is desirable to choose from the ingredients excellent in solution retention. Specifically, the above-mentioned electrolytic solution can be infiltrated using the porous sheet or nonwoven fabric which uses polyolefines, such as polyethylene and polypropylene, as a raw material.

[0060] Especially the method of manufacturing the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention which has a nonaqueous electrolyte, a negative electrode, and a positive electrode at least can be suitably chosen from the approaches which are not limited but are usually adopted. An outside can, a separator, a gasket, an obturation plate, a cel case, etc. can also be used for the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention besides a nonaqueous electrolyte, a negative electrode, and a positive electrode if needed. The process puts a negative electrode for example, on an outside can, it can form the electrolytic solution and a separator on it, it can put a positive electrode so that it may counter with a negative electrode further, and it can use it as a cell in total in a gasket and an obturation plate. Especially the configuration of a cell is not restricted but can make the cylinder type, pellet electrode, and separator of the inside-out configuration which combined the cylinder type, pellet electrode, and separator which made the sheet electrode and the separator the shape of a spiral the coin type which carried out the laminating.

[0061]

[Example] An example is given to below and this invention is explained to it still more concretely. The ingredient shown in the following examples, the amount used, a rate, actuation, etc. can be suitably changed, unless it deviates from the meaning of this invention. Therefore, the range of this invention is not restricted to the example shown below.

[0062] (Example 1) 18 kinds of carbon materials for electrodes were prepared by processing the graphite raw material of the specified quantity indicated in Table 1 on the processing conditions indicated in Table 1. The class of graphite raw material used as a raw material is as being indicated in Table 3. The result measured with the measuring method which mentions the physical properties of 18 kinds of prepared carbon materials for electrodes later is shown in Table 1.

[0063]

[Table 1]

電極用炭素材料 No.	黒鉛原料		処理条件			電極用炭素材料の物性									
	種類	処理量	装置	ロータ周速度 (m/秒)	処理時間 (分)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	d002 (nm)	BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	タッブ密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Lc (nm)	真密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	ラマン R 値	ラマン 1580 半値幅 ( $\text{cm}^{-1}$ )	平均円形度	ラマン G 値
1 (本発明)	A	100 g	a	60	3	16.6	0.336	10.0	0.83	>100	2.26	0.29	22.6	0.944	—
2 (本発明)	A	100 g	a	60	5	9.9	0.336	11.1	0.85	>100	2.23	0.29	24.0	—	—
3 (本発明)	A	100 g	a	80	3	14.5	0.336	12.0	0.78	>100	2.26	0.29	23.0	—	—
4 (本発明)	A	100 g	a	100	5	6.0	0.336	17.6	0.82	>100	2.22	0.45	23.3	0.971	—
5 (本発明)	B	100 g	a	60	3	15.4	0.336	7.4	0.91	>100	2.27	0.30	21.8	—	—
6 (本発明)	B	100 g	a	100	5	6.4	0.336	16.0	0.77	>100	2.27	0.44	24.0	0.943	—
7 (本発明)	D	500 g	b	70	3	16.4	0.336	7.1	0.93	>100	2.26	0.28	21.3	—	—
8 (本発明)	E	500 g	b	70	4	15.9	0.336	7.4	0.98	>100	2.27	0.28	21.4	0.946	—
9 (本発明)	F	90 g	a	70	3	17.5	0.336	7.6	0.82	>100	2.28	0.25	23.0	0.946	1.9
10 (本発明)	F	90 g	a	95	3	10.0	0.336	12.1	0.81	>100	2.26	0.33	23.4	0.960	1.5
11 (本発明)	F	600 g	b	70	3	19.2	0.336	6.6	0.83	>100	2.26	0.25	22.6	0.945	—
12 (本発明)	F	600 g	b	95	3	10.1	0.336	10.8	0.80	>100	2.26	0.28	21.8	0.960	—
13 (本発明)	F	90 g	a	85	1	18.1	0.336	6.8	0.76	>100	2.26	0.22	22.3	—	2.4
14 (本発明)	G	90 g	a	65	3	18.0	0.336	8.7	0.83	>100	2.28	0.23	26.1	—	2.2
15 (本発明)	H	90 g	a	65	6	17.4	0.336	8.4	0.95	>100	2.25	0.25	26.0	—	2.1
16	A	60kg/hr	c	120	通過	15.3	0.336	9.3	0.47	>100	2.26	0.15	21.5	0.938	—
17	A	150kg/hr	c	104	通過	20.6	0.336	7.4	0.66	>100	2.26	0.15	21.5	—	3.5
18	C	—	—	—	—	18.8	0.336	6.7	0.71	>100	2.27	0.24	21.0	—	—

(注) 装置 a : (株) 奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステム N H S - 1 型

装置 b : (株) 奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステム N H S - 3 型

装置 c : (株) ターボ工業社製の T - 4 0 0 型ターボミル (4 J 型)

[0064] (Example 2) It kneaded by supplying 3kg of carbon materials, and petroleum system tar 1kg indicated in Table 2 to M20 mold rhe DIGE mixer (20l. of content volume) by Pine Baud company. Then, after carrying out the temperature up and carrying out detarring processing to 700 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind, it heat-treated by carrying out a temperature up to 1300 degrees C. The obtained heat treatment object was cracked in the pin mill, classification processing was performed in order to remove coarse grain, and finally 13 kinds of double layer structure carbon materials for electrodes were prepared. The result measured with the measuring method which mentions the physical properties of 13 kinds of prepared double layer structure carbon materials for electrodes later is shown in Table 2.

[0065]

[Table 2]



電極用 複層構造炭素 材料 No.	原料とした 炭素材料	電極用複層構造炭素材料の物性					
		ラマン R 値	ラマン1580 半値幅 ( $\text{cm}^{-1}$ )	タップ 密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	被覆率 (重量%)
1 (本発明)	電極用炭素材料 1	0.33	26.0	0.90	3.6	19.2	4.4
2 (本発明)	電極用炭素材料 5	0.35	27.8	0.93	3.3	20.5	4.5
3 (本発明)	電極用炭素材料 7	0.43	30.4	0.97	3.0	22.4	6.0
4 (本発明)	電極用炭素材料 8	0.41	31.9	0.88	3.3	18.7	5.5
5 (本発明)	電極用炭素材料 9	0.28	30.5	0.93	3.0	22.2	5.0
6 (本発明)	電極用炭素材料 10	0.29	30.4	0.98	4.3	14.7	4.9
7 (本発明)	電極用炭素材料 11	0.37	29.9	0.95	2.6	22.7	4.9
8 (本発明)	電極用炭素材料 12	0.42	32.4	0.95	3.7	14.3	5.0
9 (本発明)	電極用炭素材料 13	0.27	29.5	0.87	3.0	24.1	5.0
10 (本発明)	電極用炭素材料 14	0.28	30.0	0.95	2.5	21.9	4.9
11 (本発明)	電極用炭素材料 15	0.37	30.0	0.95	3.3	19.0	4.9
12	電極用炭素材料 16	0.24	25.0	0.80	3.6	19.8	4.9
13	黒鉛原料 C	0.30	28.4	0.81	3.0	26.8	4.5

[0066] The detail of the graphite ingredient used in the examples 1 and 2 is shown in the following table 3.

[0067]

[Table 3]

黒鉛 原料	由 来	d002 (nm)	L c (nm)	ラマン R 値	ラマン1580 半値幅 ( $\text{cm}^{-1}$ )	タップ 密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	真密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
A	石油系人造黒鉛	0.336	>100	0.15	21.6	0.56	2.26	27.1
B	天然黒鉛	0.336	>100	0.19	21.2	0.70	2.27	26.8
C	天然黒鉛	0.336	>100	0.24	21.0	0.71	2.27	18.6
D	天然黒鉛	0.336	>100	0.13	21.0	0.46	2.27	28.7
E	天然黒鉛	0.336	>100	0.15	19.6	0.75	2.27	61.1
F	石油系人造黒鉛	0.336	>100	0.13	19.1	0.44	2.26	36.7
G	石油系人造黒鉛	0.336	>100	0.09	22.9	0.52	2.26	26.3
H	石油系人造黒鉛	0.336	>100	0.05	21.0	0.47	2.25	100.0

[0068] The physical-properties measuring method of the carbon material prepared in the examples 1 and 2 is shown below.

(1) About 15% of X-ray standard high-purity-silicon powder was added to the carbon material for X diffraction electrodes, it mixed, and the obtained mixture was put in the sample cell, and by making into a line source the CuK alpha rays monochrome-ized by the graphite monochromator, by the reflective type diffractometer method, the wide angle X diffraction curve was measured and it asked for a spacing (d002) and microcrystal size (Lc) using Gakushin method.

(2) Raman analysis Jasco Corp. make -- Raman spectrum analysis was performed using NR-1800. Using Ar-ion-laser light with a wavelength of 514.5nm, analysis set laser power as 30mW, and was performed by setting the exposure time as 75 seconds. Laser power was 18mW in 30mW and the test portion section in the light source section by the laser light attenuation by the optical path between the light source sample sections. Sample restoration to a measurement cel was performed by carrying out natural fall of the carbon material for electrodes, and measurement was performed, rotating a cel in a field perpendicular to laser light irradiating laser light on the sample front face in a cel. The reinforcement IA of the peak PA of  $1580\text{cm}^{-1}$  near [ the obtained Raman spectrum ] and the reinforcement IB of the peak PB of the  $1360\text{cm}^{-1}$  neighborhood were measured, and the full

width at half maximum of the intensity ratio ( $R=I_B/I_A$ ) and a near  $[1580\text{cm}^{-1}]$  was measured. Moreover, area (integral value of  $1260\text{--}1460\text{cm}^{-1}$ ) of the peak PB of YA and a near  $[1360\text{cm}^{-1}]$  was set to YB for the area (integral value of  $1480\text{--}1680\text{cm}^{-1}$ ) of the peak PA of a near  $[1580\text{cm}^{-1}]$ , and value  $G=YA/YB$  of the surface ratio was measured.

[0069] (3) The screen of 300 micrometers of openings was used as a screen which the carbon material for electrodes penetrates using the tap density fine-particles density measurement machine (Seishin Enterprise tap DIN sir KYT- 3000), and after dropping fine particles in the tap cel of 3 and filling it up with a cel to the limit 20cm, the line measured the tap density at that time for the tap of 10mm of stroke length 1000 times.

(4) 0.1% surfactant water solution of true density was used, and it measured with the liquid phase substitution method by the pycnometer.

(5) BET specific surface area Ohkurariken CO., LTD. make -- after heating at 350 degrees C for predrying and passing nitrogen gas for 15 minutes using AMS-8000, it measured by law one BET by nitrogen gas adsorption.

(6) The 2 volume % water solution (about 1ml) of the polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate which is a mean-diameter surface active agent was mixed to the carbon material for electrodes, and the mean diameter (median size) of volume criteria was measured by making ion exchange water into a dispersion medium with the laser diffraction type particle-size-distribution plan (LA[ by Horiba, Ltd. ]- 700).

[0070] (7) The average circularity flow type particle image analysis apparatus (FPIA[ by TOA Medical Electronics Co., Ltd. ]- 2000) was used, and measurement of the particle size distribution by the projected area diameter and calculation of circularity were performed. Ion exchange water was used as a dispersion medium, and polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate was used as a surface active agent. It is the diameter with the projected area as the picturized particle image with the same projected area diameter of a circle (considerable circle), and circularity is the ratio which used the boundary length of a considerable circle as the molecule, and made the denominator the boundary length of the picturized particle projection image. The circularity of all the measured particles was averaged and it considered as average circularity.

[0071] (8) It asked for the coverage of the coverage double layer structure carbon material of a double layer structure carbon material from the degree type.

[Equation 3] Coverage (% of the weight) = in a  $100-(K \times D)/(N \times (K+T)) \times 100$  top type, in the weight (kg) of a carbon material, and T, the weight (kg) of petroleum system tar and D express the weight (kg) before detarring processing (the 2nd process) of a kneading object, and, as for K, N expresses the amount of recovery (kg) of the heat treatment object after heat treatment (the 3rd process).

[0072] (Example 3) Half-\*\*\*\* was created using the prepared carbon material, and charge/discharge capability was examined.

(1) What added the dimethylacetamide solution of polyvinylidene fluoride (PVdF) to 5g of creation carbon materials of a half cell 10% of the weight by solid content conversion was agitated, and the slurry was obtained. This slurry was applied on copper foil with the doctor blade method, and predrying was performed at 80 degrees C. After carrying out a consolidation with a roll press machine so that an electrode consistency may furthermore serve as  $1.4\text{ g/cm}^3$  or  $1.5\text{ g/cm}^3$ , it pierced to discoid with a diameter of 12.5mm, reduced pressure drying was carried out at 110 degrees C, and it considered as the electrode. After an appropriate time, after an appropriate time, the coin cel which the electrode and the lithium metal electrode were made to counter focusing on the separator into which the electrolytic solution was infiltrated was created, and the charge and discharge test was performed. What dissolved lithium perchlorate in the solvent which mixed ethylene carbonate and diethyl carbonate by the ratio of the weight ratio 2:8 at a rate of 1.5 mols/l. as the electrolytic solution was used.

[0073] (2) It charged to 0V by measurement current density 0.16 mA/cm<sup>2</sup> of irreversible capacity (lithium ion dope to an electrode), and the value which subtracted the first discharge capacity from the first charge capacity at the time of subsequently making it discharge to 1.5V by current density 0.33 mA/cm<sup>2</sup> (lithium ion dedope from an electrode) was made into irreversible capacity.

(3) The charge to 0V in measurement current density 0.16 mA/cm<sup>2</sup> of discharge capacity and a discharge rate property (rapid discharge property) and discharge to 1.5V in current density 0.33 mA/cm<sup>2</sup> were repeated 3 times, and 3rd discharge capacity in that case was made into "discharge capacity." Next, it charged to 0V by current density 0.16 mA/cm<sup>2</sup>, and it discharged, respectively, capacity obtained to 1.5V by current density 2.8 mA/cm<sup>2</sup> and 5.0 mA/cm<sup>2</sup> was made into the discharge capacity in each current density 2.8 mA/cm<sup>2</sup> and 5.0 mA/cm<sup>2</sup>, and it considered as the index of a rapid discharge property. These test results are collectively shown in following Table 4.

[0074]

[Table 4]

炭 素 材 料	電極密度 (g/cm <sup>3</sup> )	初回 不可逆容量 (mAh/g)	0.33mA/cm <sup>2</sup> 放電容量 (mAh/g)	2.8mA/cm <sup>2</sup> 急速放電容量 (mAh/g)	5.0mA/cm <sup>2</sup> 急速放電容量 (mAh/g)
電極用炭素材料 No. 1 (本発明)	1.4	33	348	340	287
電極用炭素材料 No. 5 (本発明)	1.4	32	347	337	292
電極用炭素材料 No. 8 (本発明)	1.4	30	350	345	321
電極用炭素材料 No. 17	1.4	30	356	354	268
電極用複層構造炭素材料 No. 1 (本発明)	1.5	26	351	345	283
電極用複層構造炭素材料 No. 2 (本発明)	1.5	25	345	349	313
電極用複層構造炭素材料 No. 3 (本発明)	1.5	18	346	341	315
電極用複層構造炭素材料 No. 4 (本発明)	1.5	24	341	340	321
電極用複層構造炭素材料 No. 5 (本発明)	1.5	19	342	342	323
電極用複層構造炭素材料 No. 6 (本発明)	1.5	26	342	342	332
電極用複層構造炭素材料 No. 7 (本発明)	1.5	17	348	343	319
電極用複層構造炭素材料 No. 8 (本発明)	1.5	23	349	348	327
電極用複層構造炭素材料 No. 9 (本発明)	1.5	17	344	343	307
電極用複層構造炭素材料 No. 10 (本発明)	1.5	25	345	344	313
電極用複層構造炭素材料 No. 11 (本発明)	1.5	22	349	347	337
電極用複層構造炭素材料 No. 12	1.5	26	332	325	253
電極用複層構造炭素材料 No. 13	1.5	28	343	333	259

[0075] Use carbon material No.11 and the Seishin Enterprise pneumatic elutriation machine "MC-100" is used. (Example 4) the object for electrodes prepared in the example 1 — 25 % of the weight of fines and 22 % of the weight of coarse powder are classified on the conditions removed, respectively. Mean particle diameter after classification = 20.8 micrometers d<sub>002</sub> = 0.336nm, BET specific surface area = 5.3m<sup>2</sup>/g, Tap density = 0.82 g/cm<sup>3</sup>, L<sub>c</sub> > 100nm, true-density = 2.26 g/cm<sup>3</sup>, the Raman R value = 0.25 and the carbon material for electrodes which has the physical properties of Raman 1580 half-value-width = 22.0cm<sup>-1</sup> were obtained. Subsequently, except having used this carbon material for electrodes, it experimented like the example 2 and the double layer structure carbon material for electrodes which has the following physical properties was obtained. Raman R value = 0.37, Raman 1580 half-value-width = 29.5cm<sup>-1</sup>, tap density = 0.99 g/cm<sup>3</sup>, BET specific surface area = 2.3m<sup>2</sup>/g, mean-particle-diameter = 24.6micrometer, coverage = 4.9 % of the weight. Except having used the double layer structure carbon material obtained above, the half cell was created like the example 3 and charge/discharge capability was examined. Consequently, electrode consistency = 1.5 g/cm<sup>3</sup>, first time irreversible capacity = 17 mAh/g, 0.33 A/cm<sup>3</sup> discharge capacity = 352 mAh/g, 2.8 mA/cm<sup>3</sup> rapid discharge capacity = 351 mAh/g, 5.0 mA/cm<sup>3</sup> rapid discharge capacity = 334 mAh/g, and a good property were shown.

[0076]

[Effect of the Invention] It has the description that the cell using the carbon material for electrodes of this invention or the double layer structure carbon material for electrodes has a large capacity (0.33 mA/cm<sup>3</sup> discharge capacity), the irreversible capacity accepted in an initial cycle is small, and the capacity maintenance factor of a cycle is excellent. Further especially quick charge/discharge capability and (5.0 mA/cm<sup>3</sup> rapid discharge capacity) are improved greatly. Moreover, it is high in the shelf life and dependability of a cell when leaving it under an elevated temperature, and the discharge property in low temperature is also excellent. Therefore, the carbon material for electrodes and double layer structure carbon material of this invention can be used effective in manufacture of cells including a lithium cell.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CORRECTION OR AMENDMENT

---

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law  
[Section partition] The 1st partition of the 7th section  
[Publication date] September 24, Heisei 16 (2004. 9.24)

[Publication No.] JP,2000-340232,A (P2000-340232A)  
[Date of Publication] December 8, Heisei 12 (2000. 12.8)  
[Application number] Japanese Patent Application No. 11-327768  
[The 7th edition of International Patent Classification]

H01M 4/58  
C01B 31/02  
H01M 10/40

[FI]

H01M 4/58  
C01B 31/02      101 B  
H01M 10/40      Z

[Procedure revision]  
[Filing Date] September 10, Heisei 15 (2003. 9.10)  
[Procedure amendment 1]  
[Document to be Amended] Specification  
[Item(s) to be Amended] Claim  
[Method of Amendment] Modification  
[The contents of amendment]  
[Claim(s)]  
[Claim 1]

The carbon material for electrodes characterized by for the R value whose spacing (d002) of the field by the wide angle X-ray diffraction method (002) is the peak intensity ratio of 1360cm<sup>-1</sup> to the peak intensity [ in / in less than 0.337nm and microcrystal size (Lc) / 90nm or more and an Ar-ion-laser Raman spectrum ] of 1580cm<sup>-1</sup> being 0.20 or more, and tap density being three or more 0.75 g/cm.

[Claim 2]

The carbon material for electrodes according to claim 1 characterized by true density being three or more 2.21 g/cm.

[Claim 3]

The carbon material for electrodes according to claim 1 or 2 characterized by a BET specific surface area being under 18m<sup>2</sup>/g.

[Claim 4]

The carbon material for electrodes according to claim 1 to 3 characterized by mean particle diameter being 2–50 micrometers.

[Claim 5]

The carbon material for electrodes according to claim 1 to 4 characterized by the full width at half maximum of 1580cm<sup>-1</sup> in an Ar-ion-laser Raman spectrum being one or more [ 20cm<sup>-1</sup> ].

[Claim 6]

The manufacture approach of the carbon material for electrodes according to claim 1 to 5 characterized by performing mechanical energy processing to which particle size is reduced so that the mean-particle-diameter ratio before and behind processing may become one or less, and processing raises tap density, and the R value which is the peak intensity ratio of 1360cm<sup>-1</sup> to the peak intensity of 1580cm<sup>-1</sup> in an Ar-ion-laser Raman spectrum becomes 1.5 or more times by processing.

[Claim 7]

The manufacture approach of the carbon material for electrodes according to claim 6 characterized by carrying out by carrying out high-speed rotation of the rotor using the equipment which has the rotor which installed many blades in the interior of casing for mechanical-energy processing.

[Claim 8]

The double layer structure carbon material for electrodes manufactured by carbonizing this organic compound after mixing a carbon material according to claim 1 to 5 with an organic compound.

[Claim 9]

The double layer structure carbon material for electrodes according to claim 8 characterized by for the R value expressed with the ratio of a peak which appears in the Raman spectrum analysis using the Ar-ion-laser light of wavelength 5145cm<sup>-1</sup> in the range of 1350–1370cm<sup>-1</sup> to the peak which appears in the range of 1580–1620cm<sup>-1</sup> being 0.20 or more, and tap density being three or more 0.70 g/cm.

[Claim 10]

The double layer structure carbon material for electrodes according to claim 8 or 9 characterized by for a BET specific surface area being below 10m<sup>2</sup>/g, and volume criteria mean particle diameter being 2–70 micrometers.

[Claim 11]

The electrode for nonaqueous rechargeable batteries using the carbon material for electrodes according to claim 1 to 5, and/or the double layer structure carbon material for electrodes according to claim 8 to 10.

[Claim 12]

The nonaqueous rechargeable battery characterized by said some of carbonaceous ingredients [ at least ] being a carbon material for electrodes according to claim 1 to 5, or a double layer structure carbon material for electrodes according to claim 8 to 10 in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which has the nonaqueous electrolyte which consists a lithium of the negative electrode containing occlusion and the carbonaceous ingredient which can be emitted, a positive electrode, and a solute and a nonaqueous solvent.

[Claim 13]

The nonaqueous rechargeable battery according to claim 12 with which said solute is characterized

by being one or more compounds chosen from  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , and the group which it becomes from  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ , and  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ .

[Claim 14]

The nonaqueous rechargeable battery according to claim 12 or 13 characterized by a nonaqueous solvent containing annular carbonate and chain-like carbonate.

[Procedure amendment 2]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0011

[Method of Amendment] Modification

[The contents of amendment]

[0011]

The carbon material for electrodes of this invention is completed based on such knowledge. The spacing ( $d_{002}$ ) of the field by the wide angle X-ray diffraction method (002) in the first place Less than 0.337nm, The R value whose microcrystal size ( $L_c$ ) is the peak intensity ratio of  $1360\text{cm}^{-1}$  to the peak intensity of  $1580\text{cm}^{-1}$  in 90nm or more and an Ar-ion-laser Raman spectrum 0.20 or more It is what is characterized by tap density being three or more 0.75 g/cm. And this invention [ second ] After mixing with an organic compound the carbon material which has the above-mentioned property as a carbon material for electrodes, It is what is characterized by using the double layer structure carbon material obtained by carbonizing this organic compound. In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which has the nonaqueous electrolyte which consists [ third ] a lithium of the negative electrode containing occlusion and the carbonaceous ingredient which can be emitted, a positive electrode, and a solute and an organic system solvent Said some of carbonaceous ingredients [ at least ] are the nonaqueous rechargeable batteries characterized by being the carbonaceous ingredient or double layer structure carbonaceous ingredient which has the above-mentioned property. Moreover, this invention also offers the manufacture approach of said carbon material for electrodes characterized by performing mechanical energy processing to which particle size is reduced so that the mean-particle-diameter ratio before and behind processing may become one or less, and processing raises tap density, and the R value which is the peak intensity ratio of  $1360\text{cm}^{-1}$  to the peak intensity of  $1580\text{cm}^{-1}$  in an Ar-ion-laser Raman spectrum becomes 1.5 or more times by processing.

[Procedure amendment 3]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0025

[Method of Amendment] Modification

[The contents of amendment]

[0025]

A natural graphite is classified into a scale-like graphite (Flake Graphite), flaky graphite (Crystalline (Vein) Graphite), and a soil graphite (Amorphousu Graphite) according to the description (refer to the term of the graphite of "particulate matter process technical collection" (Industrial Technical Pin center,large, Showa 49 issue), and "HANDBOOK OF CARBON, GRAPHITE, DIAMOND AND FULLERENES" (Noyes Publications issue)). Although flaky graphite of a degree of graphitization is the most expensive at 100% and a scale-like graphite is expensive at 99.9% subsequently to this, a soil graphite is as low as 28%. The scale-like graphite which is a natural graphite is produced to Madagascar, China, Brazil, the Ukraine, Canada, etc., and flaky graphite is mainly produced to Sri Lanka. The soil graphite makes the Korean Peninsula, China, Mexico, etc. the main places of production. Generally in these natural graphites, a soil graphite has low purity the top where particle size is small. On the other hand, since there are the advantages, like a degree of graphitization and

the amount of impurities are low, a scale-like graphite and flaky graphite can be preferably used in this invention.

[Procedure amendment 4]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0034

[Method of Amendment] Modification

[The contents of amendment]

[0034]

It is desirable to perform heat treatment to which the true density of the carbonaceous powder used as a raw material raises crystallinity further after performing mechanical energy processing, when crystallinity is not so high at less than three 2.25 g/cm. It is desirable to perform heat treatment above 2000 degrees C, it is more desirable to carry out above 2500 degrees C, and it is still more desirable to carry out above 2800 degrees C. While the graphite particle or the carbonaceous particle had maintained high crystallinity on the whole by performing such mechanical energy processing, it becomes coarse only near the front face of a particle, and it serves as a particle which distortion and an edge side exposed. By this, the field which a lithium ion can frequent will increase and it will have a high capacity also in high current density.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-340232

(P2000-340232A)

(43) 公開日 平成12年12月8日 (2000.12.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 B 5 H 0 0 3
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平11-327768	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成11年11月18日 (1999.11.18)	(72) 発明者	亀田 隆 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平10-336796	(72) 発明者	石原 正司 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
(32) 優先日	平成10年11月27日 (1998.11.27)	(74) 代理人	100095843 弁理士 釜田 淳爾 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平11-80904		
(32) 優先日	平成11年3月25日 (1999.3.25)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極用炭素材料及びそれを使用した非水系二次電池

(57) 【要約】

【課題】 材料の電極充填性が高く、高エネルギー密度であり、且つ急速充放電性に優れた電極用炭素材料を提供すること。

【解決手段】 広角X線回折法による(002)面の面間隔(d002)が0.337nm未満、結晶子サイズ(Lc)が90nm以上、アルゴンイオンレーザラマンスペクトルにおける1580cm<sup>-1</sup>のピーク強度に対する1360cm<sup>-1</sup>のピーク強度比であるR値が0.20以上、かつタッパ密度が0.75g/cm<sup>3</sup>以上であることを特徴とする電極用炭素材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 広角X線回折法による(002)面の面間隔(d002)が0.337nm未満、結晶子サイズ(Lc)が90nm以上、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける1580cm<sup>-1</sup>のピーク強度に対する1360cm<sup>-1</sup>のピーク強度比であるR値が0.20以上、かつタップ密度が0.75g/cm<sup>3</sup>以上であることを特徴とする電極用炭素材料。

【請求項2】 真密度が2.21g/cm<sup>3</sup>以上であることを特徴とする請求項1記載の電極用炭素材料。

【請求項3】 BET比表面積が18m<sup>2</sup>/g未満であることを特徴とする請求項1または2記載の電極用炭素材料。

【請求項4】 平均粒径が2〜50μmであることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の電極用炭素材料。

【請求項5】 アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける1580cm<sup>-1</sup>のピークの半値幅が20cm<sup>-1</sup>以上であることを特徴とする請求項1〜4のいずれかに記載の電極用炭素材料。

【請求項6】 請求項1〜5のいずれかに記載の炭素材料を有機化合物と混合した後、該有機化合物を炭素化することによって製造される電極用複層構造炭素材料。

【請求項7】 リチウムを吸蔵および放出することが可能な炭素質材料を含む負極、正極、および溶質と非水系溶媒とからなる非水系電解液を有する非水系電解液二次電池において、前記炭素質材料の少なくとも一部が請求項1〜6のいずれかに記載の炭素質材料であることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項8】 前記溶質が、LiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>からなる群から選択される1以上の化合物である請求項7に記載の非水系二次電池。

【請求項9】 非水系溶媒が環状カーボネートと鎖状カーボネートを含有することを特徴とする請求項7または8に記載の非水系二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電極用炭素材料およびそれを用いた非水系二次電池に関する。更に詳しくは、高容量で、良好な急速充放電性を有する非水系二次電池を構成しうる電極用炭素材料、好ましくは負極用炭素材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化に伴い高容量の二次電池が必要となってきた。特にニッケル・カドミウム電池、ニッケル・水素電池に比べてエネルギー密度の高い、リチウム二次電池が注目されてきている。そ

の負極材料として、はじめリチウム金属を用いることが試みられたが、充放電を繰り返すうちに樹脂状(デンドライト状)にリチウムが析出し、セパレーターを貫通して正極まで達し、両極を短絡してしまう危険性があることが判明した。そのため、金属電極に代わってデンドライトの発生を防止できる炭素系の材料が着目されてきている。

【0003】炭素系材料を使用した非水系電解液二次電池としては、結晶化度の低い難黒鉛性炭素材料を負極材料に採用した電池が、まず上市された。続いて結晶化度の高い黒鉛類を用いた電池が上市され、現在に至っている。黒鉛の電気容量は、372mAh/gと理論上最大であり、電解液の選択を適切に行えば、高い充放電容量の電池を得ることができる。さらに特開平4-171677号公報に示されるような、複層構造を有する炭素質物を用いることも検討されている。これは、結晶性が高い黒鉛の長所(高容量かつ不可逆容量が小さい)と短所(プロピレンカーボネート系電解液を分解する)および結晶化度の低い炭素質物の長所(電解液との安定性に優れる)と短所(不可逆容量が大きい)を組み合わせ、互いの長所を生かしつつ、短所を補うという考えに基づくものである。

【0004】黒鉛類(黒鉛及び黒鉛を含む複層炭素質物)は、難黒鉛性炭素材料に比べて結晶性が高く、真密度が高い。従って、これら黒鉛類の炭素材料を用いて負極を構成すれば、高い電極充填性が得られ、電池の体積エネルギー密度を高めることができる。黒鉛系粉末で負極を構成する場合、粉末とバインダーを混合し、分散媒を加えたスラリーを作成し、これを集電体である金属箔に塗布し、その後、分散媒を乾燥する方法が一般的に用いられている。この際、粉末の集電体への圧着と電極の極板厚みの均一化、極板容量の向上を目的として、更に圧縮成形を行う工程を設けるのが一般的である。この圧縮工程により、負極の極板密度は向上し、電池の体積あたりのエネルギー密度は更に向上する。

【0005】しかしながら、高結晶性であり、工業的にも入手可能な一般的な黒鉛材料は、その粒子形状が鱗片状、鱗状、板状である。この粒子形状が鱗片状、鱗状、板状であるのは、炭素結晶網面が一方向に積層成長することで黒鉛結晶性黒鉛となることに由来していると考えられる。これらの黒鉛材料を非水系電解液二次電池の負極に用いた場合、その結晶性の高さゆえ不可逆容量が少なく大きな放電容量を示すが、粒子形状が鱗片状、鱗状、板状であることでリチウムイオンの出入りできる結晶エッジ面の存在量が少なく、リチウムイオンの出入りに関与しないベーサル面の存在量が多いため、高電流密度での急速充放電においては容量の低下が見られる。また、黒鉛質粒子を上記極板製造工程を経て、極板化すると、極板密度は圧縮度に応じて上昇するが、一方で粒子間隙が十分に確保されないため、リチウムイオンの移動が妨

げられ、電池としての急速充放電性が低下してしまうという問題がある。

【0006】更に、板状の黒鉛質粒子を、電極として成形した場合、スラリーの塗布工程、極板の圧縮工程の影響により、粉体の板面は、高い確率で電極極板面と平行に配列される。従って、個々の粉体粒子を構成している黒鉛結晶子のエッジ面は、比較的高い確率で、電極面と垂直な位置関係に成形される。このような極板状態で充放電を行うと、正負極間を移動し、黒鉛に挿入・脱離されるリチウムイオンは、一旦粉体表面を回り込む必要があり、電解液中でのイオンの移動効率という点で著しく不利であるという問題もあった。更に、成形後の電極に残された空隙は、粒子が板状の形状をしているため、電極外部に対し、閉ざされてしまうという問題もあった。すなわち、電極外部との電解液の自由な流通が妨げられるため、リチウムイオンの移動が妨げられるという問題があった。

【0007】一方、リチウムイオンの出入りする結晶エッジ面の比率が高く、また極板内でのリチウムイオンの移動に必要な空隙を確保できる球状の形態をした負極材料として、メソカーボンマイクロピーズの黒鉛化物が提案され、既に商品化されている。エッジ面の比率が高ければリチウムイオンが粒子に出入りできる面積が増え、また形態が球状であれば、上述の極板圧縮工程を経ても、個々の粉体粒子には、選択的な配列がおきず、エッジ面の等方向性が維持され、電極板中でのイオンの移動速度は良好に維持される。更に電極内部に残存した空隙は、その粒子形状に由来して、電極外部とつながった状態であるため、リチウムイオンの移動は比較的自由であり、急速充放電にも対応可能な電極構造となる。しかしながら、メソカーボンマイクロピーズは、黒鉛としての結晶構造レベルが低いために、電気容量の限界が300 mAh/gと低く、鱗片状、鱗状、板状な黒鉛に劣ることが既に広く知られている。

【0008】これらの問題に着目し、非水電解液二次電池に使用される黒鉛の形状を規定した発明も行われている。例えば、特開平8-180873号公報には、鱗片状な粒子と比較的鱗片状でない粒子の比率等を規定した発明が開示されている。その一方で、特開平8-83610号公報には、これとは逆に鱗片状な粒子が好ましいことが記載されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】実用電池には、高い電気容量と優れた急速充放電性を兼ね備えた電極が求められている。しかしながら、このような要求を十分に満たす電極はまだまだ提供されるに至っていない。このため、特に鱗片状、鱗状、板状の黒鉛質材料の急速充放電性を改善することが強く望まれている。そこで、本発明はこのような従来からの要求に応え、従来技術の問題点を解決することを課題とした。すなわち、材料の電極充填性

が高く、高エネルギー密度であり、且つ急速充放電性に優れた電極用炭素材料を提供することを解決すべき課題とした。

【0010】

【課題を解決するための手段】上述の課題を解決するために、本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、電極の性能を改善するためには、黒鉛粒子内部が高結晶であることで高放電容量を維持し、板状をしている黒鉛粒子の厚み方向が比較的厚いこと、また粒子表面に近い部分特にベール面が荒れている（ベール面にクラックや折り曲がりや有し結晶のエッジ部が露出した粒子）ことによりエッジ部の存在比率の高くなっている黒鉛粒子を用いることで、リチウムイオンの出入りできる部分の量を増加させ、さらには黒鉛粒子形状がより球状に近く充填性が高い炭素材料を用いることで粒子のより等方的な配置すなわちエッジ部分の等方的な配置を高めることで、高容量急速充放電性、サイクル特性の優れた電極が得られるとの知見を得るに至った。

【0011】本発明の電極用炭素材料は、このような知見に基づいて完成されたものであって、第一に広角X線回折法による(002)面の面間隔(d002)が0.337nm未満、結晶子サイズ(Lc)が90nm以上、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける1580cm<sup>-1</sup>のピーク強度に対する1360cm<sup>-1</sup>のピーク強度比であるR値が0.20以上、かつタップ密度が0.75g/cm<sup>3</sup>以上であることを特徴とするものであり、第二に本発明は、電極用炭素材料として、上記特性を有する炭素材料を有機化合物と混合した後、該有機化合物を炭素化することで得られる、複層構造炭素材料を用いることを特徴とするものであり、第三にリチウムを吸蔵および放出することが可能な炭素質材料を含む負極、正極、および溶質と有機系溶媒とからなる非水系電解液を有する非水系電解液二次電池において、前記炭素質材料の少なくとも一部が上記特性を有する炭素質材料または複層構造炭素質材料であることを特徴とする非水系二次電池である。

【0012】

【発明の実施の形態】以下において、本発明の電極用炭素材料、電極用複層構造炭素材料及び二次電池について詳細に説明する。

【0013】電極用炭素材料

本発明の電極用炭素材料は、広角X線回折法による(002)面の面間隔(d002)および結晶子サイズ(Lc)、かつアルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける1580cm<sup>-1</sup>のピーク強度に対する1360cm<sup>-1</sup>のピーク強度比であるR値、及びタップ密度が所定の範囲にあることを特徴としている。すなわち本発明の電極用炭素材料は、広角X線回折法による(002)面の面間隔(d002)が0.337nm未満であり、結晶子サイズ(Lc)が90nm以上である。また、本発

明の電極用炭素材料は、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける $1580\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度に対する $1360\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度比であるR値が0.20以上、好ましくは0.23以上、特に好ましくは0.25以上のものを特に選択して用いることができる。R値の上限は0.9以下であればよく、好ましくは0.7以下、特に0.5以下が好ましい。さらに、本発明の電極用炭素材料は、タップ密度が $0.75\text{ g/cm}^3$ 以上であることを特徴とし、好ましくは $0.80\text{ g/cm}^3$ 以上であり、また上限は好ましくは $1.40\text{ g/cm}^3$ 以下、より好ましくは $1.20\text{ g/cm}^3$ である。

【0014】広角X線回折法による(002)面の面間隔(d002)および結晶子サイズ(Lc)は、炭素材料バルクの結晶性を表す値であり、(002)面の面間隔(d002)の値が小さいほど、また、結晶子サイズ(Lc)が大きいくほど結晶性の高い炭素材料であることを示す。また、本発明における、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける $1580\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度に対する $1360\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度比であるR値は炭素粒子の表面近傍(粒子表面から $10.0\text{ Å}$ 位まで)の結晶性を表す指標であり、R値が大きいくほど結晶性が低い、あるいは結晶状態が乱れていることを示す。

【0015】すなわち本発明において、広角X線回折法による(002)面の面間隔(d002)が $0.337\text{ nm}$ 未満、結晶子サイズ(Lc)が $90\text{ nm}$ 以上であり、かつアルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける $1580\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度に対する $1360\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度比であるR値が0.20以上である電極用炭素材料は、炭素粒子の結晶性は高いが、粒子の表面近傍部は荒れて歪みが多い状態すなわちエッジ部の存在量が高くなっていることを示している。さらに、タップ密度が $0.75\text{ g/cm}^3$ 以上である電極用炭素材料とは、電極の充填率が高く粒子形状が丸みを持っていることを示している。

【0016】本明細書において「タップ密度」とは、1000回タップした後の嵩密度を意味しており、以下の式で表される。

【数1】 $\text{タップ密度} = \text{充填粉体の質量} / \text{粉体の充填体積}$   
 【0017】粉体粒子の充填構造は、粒子の大きさ、形状、粒子間相互作用力の程度等によって左右されるが、本明細書では充填構造を定量的に議論する指標としてタップ密度を使用している。タップ充填挙動を表す式としては、様々な式が提案されている。その一例として、次式：

【数2】 $\rho - \rho_0 = A \cdot \exp(-k \cdot n)$   
 を挙げることができる。ここで、 $\rho$ は充填の終局におけるかさ密度、 $\rho_0$ はn回充填時のかさ密度、k及びAは定数である。本明細書でいう「タップ密度」は、 $20\text{ cm}^3$ セルへの1000回タップ充填時のかさ密度( $\rho_{1000}$ )を終局のかさ密度 $\rho$ と見なしたものである。

【0018】本発明の電極用炭素材料は、これらの条件を満たすものである限り、その他の物性は特に制限されない。但し、その他の物性の好ましい範囲は以下のとおりである。本発明の電極用炭素材料は、平均粒径が $2 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内が好適であり、 $4 \sim 35\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であるのが好ましく、 $5 \sim 27\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましく、 $7 \sim 19\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であるのがさらに好ましい。なお、本明細書において「 $\sim$ 」で記載される範囲は、「 $\sim$ 」の前後に記載される数値を含む範囲を示す。

【0019】本発明の電極用炭素材料は、BET比表面積が $18\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、更には $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に $13\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。また、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける $1580\text{ cm}^{-1}$ のピークの半値幅が $20\text{ cm}^{-1}$ 以上であることが好ましく、上限は $27\text{ cm}^{-1}$ 以下であることが好ましく、 $21 \sim 26\text{ cm}^{-1}$ を特に選択して用いることができる。さらに、本発明の電極用炭素材料は真密度が $2.21\text{ g/cm}^3$ 以上であることが好ましく、 $2.22\text{ g/cm}^3$ 以上であることがより好ましく、特に $2.24\text{ g/cm}^3$ 以上であることが好ましい。

【0020】本発明の電極用炭素材料は、液中に分散させた数千個の粒子をCCDカメラを用いて1個ずつ撮影し、その平均的な形状パラメータを算出することが可能なフロー式粒子像解析計において、全粒子を対象とした平均円形度(粒子面積相当円の周囲長を分子とし、撮像された粒子投影像の周囲長を分母とした比率で、粒子像が真円に近いほど1となり、粒子像が細長いあるいはデコボコしているほど小さい値になる)が0.940以上となるものが好ましい。また、本発明の電極用炭素材料は、アルゴンレーザーラマンスペクトルにおける $1360\text{ cm}^{-1}$ の付近のピーク面積( $1260 \sim 1460\text{ cm}^{-1}$ の積分値)に対する $1580\text{ cm}^{-1}$ の付近のピーク面積( $1480 \sim 1680\text{ cm}^{-1}$ の積分値)の面積比であるG値が、好ましくは3.0未満、より好ましくは2.5未満であり、下限は特に制限はないが1.0以上であることが好ましい。

【0021】本発明の電極用炭素材料には、天然に産出する炭素材料を用いても、人工的に製造された炭素材料を用いてもよい。また、本発明の電極用炭素材料の製造方法も特に制限されない。したがって、例えば篩い分けや風力分級などの分別手段を用いて上記特性を有する電極用炭素材料を選別して取得することもできる。最も好ましい製造方法は、天然に産出する炭素材料や人工的に製造された炭素材料に対して、力学的なエネルギー処理を加えて改質して電極用炭素材料を製造する方法である。そこで、以下においてこの力学的エネルギー処理について説明する。

【0022】力学的エネルギー処理を加える対象となる原料の炭素材料は、天然または人造の黒鉛質粉末や、黒

鉛前駆体である炭素質粉末である。これらの黒鉛質粉末や炭素質粉末は、面間隔(d002)が0.340nm未満、結晶子サイズ(Lc)が30nm以上、真密度が2.25g/cm<sup>3</sup>以上であるものが好ましい。中でも面間隔(d002)が0.338nm未満であるものがより好ましく、0.337nm未満であるものがさらに好ましい。また、結晶子サイズ(Lc)は90nm以上であるものがより好ましく、100nm以上であるものがさらに好ましい。平均粒径は10μm以上であるものが好ましく、15μm以上であるものがより好ましく、20μm以上であるものがさらに好ましく、25μm以上であるものがさらに好ましい。平均粒径の上限については、1mm以下であるものが好ましく、500μm以下であるものがより好ましく、250μm以下であるものがさらに好ましく、200μm以下であるものがさらに好ましい。

【0023】黒鉛質粉末や炭素質粉末は、結晶性が高いものであっても低いものであっても原料として使用することができる。結晶性が低い原料は面配向性が比較的低くて構造に乱れがあるため、力学的エネルギー処理を行うことによって粉砕面が比較的等方的で丸みを帯びた処理物を得やすい。また、力学的エネルギー処理を行った後に、さらに熱処理を行えば結晶性を高めることができる。

【0024】力学的エネルギー処理を加える対象となる炭素材料の中で、炭素六角網面構造が発達した高結晶性炭素材料として、六角網面を面配向的に大きく成長させた高配向黒鉛と、高配向の黒鉛粒子を等方向に集合させた等方性高密度黒鉛を挙げることができる。高配向黒鉛としては、スリランカあるいはマダガスカル産の天然黒鉛や、溶融した鉄から過飽和の炭素として析出させたいわゆるキッシュグラファイト、一部の黒鉛化度の人造黒鉛を好適なものとして例示することができる。

【0025】天然黒鉛は、その性状によって、鱗片状黒鉛(Flake Graphite)、鱗状黒鉛(Crystalline(Vein) Graphite)、土壌黒鉛(Amorphous Graphite)に分類される(「粉粒体プロセス技術集成」((株)産業技術センター、昭和49年発行)の黒鉛の項、および「HANDBOOK OF CARBON, GRAPHITE, DIAMOND AND FULLERENES」(Noyes Publications発行)参照)。黒鉛化度は、鱗状黒鉛が100%で最も高く、これに次いで鱗片状黒鉛が99.9%で高いが、土壌黒鉛は28%と低い。天然黒鉛である鱗片状黒鉛は、マダガスカル、中国、ブラジル、ウクライナ、カナダ等に産し、鱗状黒鉛は、主にスリランカに産する。土壌黒鉛は、朝鮮半島、中国、メキシコ等を主な産地としている。これらの天然黒鉛の中で、土壌黒鉛は一般に粒径が小さいうえ、純度が低い。これに対して、鱗片状黒鉛や鱗状黒鉛は、黒鉛化度や不純物量が低い等の長所があるため、本発明において好ましく使用することができる。

【0026】人造黒鉛は、非酸化性雰囲気下において石油コークスまたは石炭ピッチコークスを1500~3000℃、あるいはそれ以上の温度で加熱することによって製造することができる。本発明では、力学的エネルギー処理および熱処理を行った後に高配向かつ高電気化学容量を示すものであれば、いずれの人造黒鉛も原料として使用することができる。

【0027】これらの炭素材料に対する力学的エネルギー処理は、処理前後の平均粒径比が1以下になるように行う。「処理前後の平均粒径比」とは、処理後の平均粒径を処理前の平均粒径で除した値である。ここでいう平均粒径はレーザー式粒径分布測定機で測定した体積基準の粒径分布である。レーザー式粒径分布測定機で測定すると、形状に異方性のある粒子でも等方的に平均化して実質的に球として換算した粒子径分布が得られる。

【0028】本発明の電極用炭素材料を製造するために行う力学的エネルギー処理では、処理前後の平均粒径比が1以下になるようにする。これに対して、造粒すると平均粒径比は1以上になり、かつタップ密度も上昇してしまう。造粒した粉粒体は、最終的に成形する過程で処理前の状態に戻ることが十分に予想されるため、好ましくない。

【0029】力学的エネルギー処理は、粉末粒子の処理前後の平均粒径比が1以下となるように粒子サイズを減ずると同時に、粒子形状を制御するものである。粉砕、分級、混合、造粒、表面改質、反応などの粒子設計に活用できる工学的単位操作の中では、力学的エネルギー処理は粉砕処理に属する。

【0030】粉砕とは、物質に力を加えて、その大きさを減少させ、物質の粒径や粒度分布、充填性を調節することを指す。粉砕処理は、物質へ加える力の種類、処理形態により分類される。物質に加える力は、たたき割り力(衝撃力)、押しつぶす力(圧縮力)、すりつぶす力(摩砕力)、削りとり力(剪断力)の4つに大別される。一方、処理形態は、粒子内部に亀裂を発生させ、伝播させていく体積粉砕と、粒子表面を削り取っていく表面粉砕の二つに大別される。体積粉砕は、衝撃力、圧縮力、剪断力により進行し、表面粉砕は、摩砕力、剪断力により進行する。粉砕は、これらの物質に加える力の種類と処理形態を様々に組合わせた処理である。その組み合わせは、処理目的に応じて適宜決定することができる。

【0031】粉砕は、爆破など化学的な反応や体積膨張を用いて行う場合もあるが、粉砕機などの機械装置を用いて行うのが一般的である。本発明の電極用炭素材料の製造に用いられる粉砕処理は、体積粉砕の有無に関わらず、最終的に表面処理の占める割合が高くなるような処理であるのが好ましい。それは、粒子の表面粉砕が黒鉛質粒子または炭素質粒子の角を取って、粒子形状に丸みを導入するために重要だからである。具体的には、ある

程度体積粉砕が進んでから表面処理を行ってもよいし、体積粉砕をほとんど進めずに表面処理のみを行ってもよいし、さらには、体積粉砕と表面処理を同時に行ってもよい。最終的に表面粉砕が進み、粒子の表面から角がとれるような粉砕処理を行うのが好ましい。

【0032】力学的エネルギー処理を行う装置は、上記の好ましい処理を行うことが可能なものの中から選択する。本発明者らが検討したところ、衝撃力を主体に粒子の相互作用も含めた圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を繰り返し粒子に与える装置が有効であることが明らかになった。具体的には、ケーシング内部に多数のブレードを設置したローターを有して、そのローターが高速回転することによって、内部に導入された炭素材料に対して衝撃圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を与え、体積粉砕を進行させながら表面処理を行う装置が好ましい。また、炭素材料を循環または対流させることによって機械的作用を繰り返して与える機構を有するものであるのがより好ましい。

【0033】このような好ましい装置の一例として、(株)奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステムを挙げることができる。この装置を用いて処理する場合は、回転するローターの周速度を30~100m/秒にするのが好ましく、40~100m/秒にするのがより好ましく、50~100m/秒にするのがさらに好ましい。また、処理は、単に炭素材料を通過させるだけでも可能であるが、30秒以上装置内を循環または滞留させて処理するのが好ましく、1分以上装置内を循環または滞留させて処理するのがより好ましい。

【0034】原料とする炭素質粉末の真密度が2.25未満で結晶性がそれほど高くない場合には、力学的エネルギー処理を行った後に、さらに結晶性を高める熱処理を行うことが好ましい。熱処理は2000℃以上で行うのが好ましく、2500℃以上で行うのがより好ましく、2800℃以上で行うのがさらに好ましい。このような力学的エネルギー処理を行うことによって、黒鉛質粒子または炭素質粒子は、全体的には高結晶性を維持したまま、粒子の表面近傍のみが粗くなり歪みおよびエッジ面の露出した粒子となる。このことでリチウムイオンの出入りできる面が増加することとなり高電流密度においても高い容量を持つことになる。

【0035】粒子の結晶性および粒子表面の粗さ、すなわち結晶のエッジ面存在量の指標として、広角X線回折法による(002)面の面間隔( $d_{002}$ )、結晶子サイズ( $L_c$ )、およびアルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける $1580\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度に対する $1360\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度比であるR値を用いることができる。一般に炭素材料は(002)面の面間隔( $d_{002}$ )の値が小さく、結晶子サイズ( $L_c$ )が大きいものほど、R値は小さい。すなわち黒鉛質粒子または炭素質粒子全体がほぼ同様な結晶状態となっている。これ

に対し、本発明の電極用炭素材料は(002)面の面間隔( $d_{002}$ )の値が小さく、結晶子サイズ( $L_c$ )が大きい。R値は大きい値を取っている。すなわち炭素材料バルクの結晶性は高いが、炭素粒子の表面近傍(粒子表面から100Å位まで)の結晶性は乱れており、エッジ面の露出が多くなっていることを表している。また、この力学的エネルギー処理は粒子に丸みを導入し、これらの粒子の充填性を向上させることができる。

【0036】粉体粒子の充填性を高めるためには、粒子と粒子の間にできる空隙に入り込むことができる、より小さな粒子を充填すると良いことが知られている。このため、炭素質あるいは黒鉛質粒子に対し、粉砕等の処理を行い、粒径を小さくすれば充填性が高まることが考えられるが、このような方法で粒径を小さくしても、一般的に充填性は却って低下してしまう。この原因としては粉砕することにより粒子形状がより不定形になってしまうためであると考えられる。

【0037】一方、粉体粒子群の中の一つ粒子(着目粒子)に接触している粒子の個数(配位数 $n$ )が多いほど、充填層の空隙の占める割合は低下する。すなわち、充填率に影響を与える因子としては、粒子の大きさの比率と組成比、すなわち、粒径分布が重要である。ただし、この検討は、モデル的な球形粒子群で行われたものであり、本発明で取り扱われる処理前の炭素質あるいは黒鉛質粒子は、鱗片状、鱗状、板状であり、単に一般的な粉砕、分級等だけで粒径分布を制御して、充填率を高めようと試みても、それほどの高充填状態を生み出すことはできない。

【0038】一般的に、鱗片状、鱗状、板状の炭素質あるいは黒鉛質粒子は、粒子径が小さくなるほど充填性が悪化する傾向にある。これは、粉砕により粒子がより不定形化する、また、粒子の表面に「ささくれ」や「はがれかけ」、「折れ曲がり」などの突起状物が生成増加する、更には粒子表面に、より微細な不定形粒子がある程度の強度で付着される等の原因で、隣接粒子との間の抵抗が大きくなり充填性を悪化させるためと考えられる。これらの不定形性が減少し、粒子形状が球形に近づけば粒子径が小さくなくても充填性の減少は少なくなり、理論的には大粒径炭素粉でも小粒径炭素粉でも同程度のタップ密度を示すことになるはずである。

【0039】本発明者らの検討では、真密度がほぼ等しく、平均粒径もほぼ等しい炭素質あるいは黒鉛質粒子では、形状が球状であるほど、タップ密度が高い値を示すことが確認されている。すなわち、粒子の形状に丸みを帯びさせ、球状に近づけることが重要である。粒子形状が球状に近づけば、粉体の充填性も、同時に大きく向上する。本発明では、以上の理由により、球形化度の指標に粉体のタップ密度を採用している。処理後の粉粒体の充填性が処理前に比べ上昇している場合は、用いた処理方法により、粒子が球状化した結果と考えることができ

る。また、本発明の方法において粒径を大きく低下させながら処理を行った場合に得られる炭素材料のタップ密度が、一般的粉碎で得られる同程度の粒径の炭素材料のタップ密度に比べ高い値であれば、球状化した結果と考えることができる。

【0040】本発明においては、力学的エネルギー処理を行った後、分級を行って微粉及び／又は粗分を取り除いた炭素質あるいは黒鉛質粒子も使用することができる。分級は、公知の手法を用いることができる。上述の処理を行うことによって、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける $1580\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度に対する $1360\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度比であるR値が0.01～0.25で、広角X線回折法による(002)面の面間隔(d002)が $0.337\text{ nm}$ 未満、結晶子サイズ(Lc)が $90\text{ nm}$ 以上である原料黒鉛質粉末を、力学的エネルギー処理を行うことにより、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける $1580\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度に対する $1360\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度比であるR値が処理前の黒鉛粉末のR値の1.5倍以上、好ましくは2倍以上、上限は特に限定されないが、通常10倍以下、好ましくは7倍以下が採用でき広角X線回折法による(002)面の面間隔(d002)が $0.337\text{ nm}$ 未満、結晶子サイズ(Lc)が $90\text{ nm}$ 以上であり、かつタップ密度が $0.75\text{ g/cm}^3$ 以上の処理された黒鉛粉末である電極用炭素材料が提供できる。

#### 【0041】電極用複層構造炭素材料

本発明の電極用複層構造炭素材料は、焼成工程により炭素化される有機化合物と前記特性を有する本発明の電極用炭素材料とを混合した後に、該有機化合物を焼成炭素化することによって調製することができる。電極用炭素材料と混合する有機化合物は、焼成することによって炭素化するものであればとくにその種類は制限されない。したがって、液相で炭素化を進行させる有機化合物であっても、固相で炭素化を進行させる有機化合物であってもよい。また、電極用炭素材料と混合する有機化合物は、単一の有機化合物であっても、複数種の有機化合物の混合物であってもよい。

【0042】液相で炭素化を進行させる有機化合物として、軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチ、石炭液化油等の石炭系重質油、アスファルテン等の直流系重質油、原油、ナフサなどの熱分解時に副生するナフサタール等分解系重質油等の石油系重質油、分解系重質油を熱処理することで得られる、エチレンタールピッチ、FCCデカントオイル、アシュランドピッチなど熱処理ピッチ等を用いることができる。さらにポリ塩化ビニル、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール等のビニル系高分子と3-メチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、3,5-ジメチルフェノールホルムアルデヒド樹脂等の置換フェノール樹脂、アセナフチレン、デカシクレン、アントラセンなど

の芳香族炭化水素、フェナジンやアクリジンなどの窒素環化合物、チオフェンなどのイオウ環化合物などの物質をあげることができる。

【0043】また、固相で炭素化を進行させる有機化合物としては、セルロースなどの天然高分子、ポリ塩化ビニリデンやポリアクリロニトリルなどの鎖状ビニル樹脂、ポリフェニレン等の芳香族系ポリマー、フルフリルアルコール樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂等熱硬化性樹脂やフルフリルアルコールのような熱硬化性樹脂原料などを挙げることができる。また、これらの有機化合物を必要に応じて、適宜溶媒を選択して溶解希釈することにより、粉末粒子の表面に付着させて使用することができる。これらの有機化合物と電極用炭素材料から本発明の電極用複層構造炭素材料を製造する方法として、以下の工程からなる典型的な製造方法を例示することができる。

【0044】(第1工程)電極用炭素材料と有機化合物を、必要に応じて溶媒とともに種々の市販の混合機や混練機等を用いて混合し、混合物を得る工程。

(第2工程)(必要に応じて実施する工程)

前記混合物をそのままあるいは必要により攪拌しながら加熱し、溶媒を除去した中間物質を得る工程。

(第3工程)前記混合物又は中間物質を、窒素ガス、炭酸ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下、あるいは非酸化性雰囲気下で $500\sim3000^\circ\text{C}$ に加熱し、炭素化物質を得る工程。

(第4工程)(必要に応じて実施する工程)

前記炭素化物質を粉碎、解砕、分級処理など粉体加工する工程。

【0045】第一工程の混合に際しては、溶媒を使用してもよいし、使用しなくてもよい。溶媒を使用する場合は、その種類および量は特に制限されないが、上記使用する有機化合物を溶解するか又は粘度を低下する様な溶媒が好ましい。混合時の温度も特に制限されないが、例えば室温から $300^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは室温から $200^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは室温から $100^\circ\text{C}$ 以下が用いられる。第一工程において、有機化合物と電極用炭素材料を混合することによって、電極用炭素材料の粉末粒子の表面に有機化合物を付着させることができる。第2工程の加熱温度は、通常 $300^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $400^\circ\text{C}$ 以上、更に好ましくは $500^\circ\text{C}$ 以上であり、上限は特に限定されないが $3000^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $2800^\circ\text{C}$ 以下、さらに好ましくは、 $2500^\circ\text{C}$ 以下、特に好ましくは $1500^\circ\text{C}$ 以下である。第2工程は省略することも可能であるが、通常は第2工程を行って中間物質を得た後に、第3工程を行う。

【0046】第3工程の加熱処理では、熱履歴温度条件が重要である。その下限温度は有機化合物の種類や熱履歴によって若干異なるが、通常は $500^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $700^\circ\text{C}$ 以上、更に好ましくは $900^\circ\text{C}$ 以上であ

る。上限温度は通常3000℃以下、好ましくは2800℃以下、更に好ましくは2500℃以下、特に好ましくは1500℃以下である。昇温速度、冷却速度、熱処理時間などは目的に応じて任意に設定することができる。また、比較的低温領域で熱処理した後、所定の温度に昇温することもできる。第4工程は、必要に応じて粉砕、解砕、分球処理等を施して粉体加工する工程であるが、省略することも可能である。また、第4工程は、第3工程の前に行うこともできるし、第3工程の前後両方で行うこともできる。これらの工程に用いる反応機は回分式でも連続式でもよい。また、一基でも複数基でもよい。

【0047】本発明の電極用複層構造炭素材料における有機化合物由来の炭素質物の割合（以下「被覆率」という）は通常0.1～50重量%、好ましくは0.5～25重量%、より好ましくは1～15重量%、さらに好ましくは2～10重量%となるように調整する。また、本発明の電極用複層構造炭素材料は、体積基準平均粒径が2～70μm、好ましくは4～40μm、より好ましくは5～35μm、さらに好ましくは7～30μmである。BET法を用いて測定した比表面積は例えば0.1～10m<sup>2</sup>/g、好ましくは1～10m<sup>2</sup>/g、更に好ましくは1～7m<sup>2</sup>/g、特に好ましくは1～4m<sup>2</sup>/gである。さらに、本発明の電極用複層構造炭素材料は、CuKα線を線源としたX線広角回折の回折図において、核となる炭素質あるいは黒鉛質粒子の結晶化度を上回らないことが好ましい。

【0048】本発明の電極用複層構造炭素材料は、波長5145cm<sup>-1</sup>のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1580～1620cm<sup>-1</sup>の範囲に現れるピークPA（ピーク強度IA）に対する1350～1370cm<sup>-1</sup>の範囲に現れるピークPB（ピーク強度IB）の比「IB/IA」であらわされるR値が、好ましくは0.1～0.7、さらに好ましくは0.2～0.7、特に好ましくは0.25～0.6である。また、タップ密度は0.70～1.40g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.75～1.40g/cm<sup>3</sup>、さらに好ましくは0.85～1.40g/cm<sup>3</sup>の範囲に制御することが望ましい。複層構造化によって、電極用炭素材料のタップ密度がさらに向上することもあり、かつ、その形状がさらに丸みを導入する効果が現れることもある。本発明の電極用炭素材料は粒子表面が荒れており、本発明の電極用複層構造炭素材料に用いた場合、被覆した炭素質物との結着性が高まる効果も期待できる。

#### 【0049】電極

本発明の電極用炭素材料または電極用複層構造炭素材料を用いて、電極を製造することができる。特に本発明の電極用複層構造炭素材料は、電極の製造に非常に好ましく用いることができる。その製造方法は特に制限されず、一般に用いられている方法にしたがって製造するこ

とができる。典型的な方法として、電極用炭素材料または電極用複層構造炭素材料に結着剤や溶媒等を加えてスラリー状にし、得られたスラリーを銅箔等の金属製の集電体の基板に塗布して乾燥する方法を挙げることができる。また、電極用炭素材料または電極用複層構造炭素材料を塗布乾燥したものをロールプレス、圧縮成型器等により圧密化することによって極板の充填密度を向上させ、単位体積当たりの電極量を増加させることができる。さらに電極用炭素材料または電極用複層構造炭素材料を圧縮成形等の方法で電極の形状に成形することもできる。

【0050】電極製造に使用することができる結着剤としては、溶媒に対して安定な、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロース等の樹脂系高分子、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・α-オレフィン（炭素数2～12）共重合体等の軟質樹脂状高分子、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン・ヘキサクロロプロピレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子が挙げられ、さらにはリチウムイオンのイオン伝導性を有する高分子組成物も挙げられる。

【0051】イオン伝導性を有する高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリエーテル化合物の架橋体高分子、ポリエピクロロヒドリン、ポリフォスフェゼン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリル等の高分子化合物に、リチウム塩、またはリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系、あるいはこれに炭酸プロピレン、炭酸エチレン、γ-ブチロラクトン等の高い誘電率を有する有機化合物と直鎖状カーボネート等低粘度の有機化合物を配合した系を用いることができる。この様な、イオン伝導性高分子組成物の室温におけるイオン導電率は、好ましくは10<sup>-1</sup>s/cm以上、より好ましくは10<sup>-1</sup>s/cm以上である。

【0052】電極用炭素材料または電極用複層構造炭素材料と結着剤との混合形式として、各種の形態をとることができる。例えば、両者の粒子が混合した形態、繊維状の結着剤が炭素質物の粒子に絡み合う形で混合した形態、または結着剤の層が炭素質物の粒子表面に付着した形態などを挙げることができる。両者の混合割合は、電極用炭素材料または電極用複層構造炭素材料に対して結



着材を0.1~30重量%にするのが好ましく、0.5~10重量%にするのがより好ましい。30重量%以上の結着材を添加すると電極の内部抵抗が大きくなり、逆に0.1重量%以下では集電体と電極用炭素材料または電極用複層構造炭素材料の結着性が劣る傾向にある。

【0053】本発明の電極用炭素材料または電極用複層構造炭素材料からなる電極は、ロールプレスや圧縮成形等を行うことによって圧密された電極上の活物質層の密度（以下電極密度と呼ぶ）を0.5~1.7g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.7~1.6g/cm<sup>3</sup>、さらに好ましくは0.7~1.55g/cm<sup>3</sup>とすることにより高効率放電や低温特性を損なうことなく電池の単位体積当たりの容量を最大引き出すことができるようになる。このとき、本発明の電極用炭素材料または電極用複層構造炭素材料炭素材料は、粒子内部の結晶性が高いことで充放電容量が高く、粒子の表面が荒れた状態すなわち粒子の表面からエッジ部が露出している、あるいはエッジ部の存在量が増えるような粒子形状（板状粒子の面と直角方向に粉砕され粒子中の厚み方向が相対的厚くなった、すなわちエッジ部の割合がふえた粒子形状）であることで、電極用炭素材料または電極用複層構造炭素材料炭素材料粒子へのリチウムイオンのドーブまたは脱ドーブされる面積が増加する。また、タップ密度が高いこと、すなわち炭素材料が球形に近いことで、電極中の空隙が閉ざされることが少なく、従ってリチウムイオンの拡散がよりスムーズに行われることが考えられる。

#### 【0054】二次電池

本発明の電極用炭素材料および電極用複層構造炭素材料は、電池の電極として有用である。特にリチウム二次電池などの非水系二次電池の負極材料として極めて有用である。例えば、上記の方法にしたがって作製した負極と通常使用されるリチウムイオン電池用の金属カルコゲナイド系正極及びカーボネート系溶媒を主体とする有機電解液を組み合わせる構成した非水系二次電池は、容量が大きく、初期サイクルに認められる不可逆容量が小さく、急速充放電容量が高く、またサイクル特性が優れ、高温下での放置における電池の保存性および信頼性も高く、高効率放電特性および低温における放電特性に極めて優れたものである。このような非水系二次電池を構成する正極、電解液等の電池構成上必要な部材の選択については特に制限されない。以下において、非水系二次電池を構成する部材の材料等を例示するが、使用し得る材料はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0055】本発明の非水系二次電池を構成する正極には、例えば、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料；二酸化マンガン等の遷移金属酸化物材料；フッ化黒鉛等の炭素質材料などのリチウムを吸蔵・放出可能な材料を使用することができる。具体的に

n<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびこれらの非定比化合物、MnO<sub>2</sub>、TiS<sub>2</sub>、FeS<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>、Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>、CoS<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CrO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TeO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>等を用いることができる。正極の製造方法は特に制限されず、上記の電極の製造方法と同様の方法により製造することができる。

【0056】本発明で用いる正極集電体には、電解液中での陽極酸化によって表面に不動態皮膜を形成する弁金属またはその合金を用いるのが好ましい。弁金属としては、IIA族、IVA族（3B、4B、5B族）に属する金属およびこれらの合金を例示することができる。具体的には、Al、Ti、Zr、Hf、Nb、Taおよびこれらの金属を含む合金などを例示することができ、Al、Ti、Taおよびこれらの金属を含む合金を好ましく使用することができる。特にAlおよびその合金は軽量であるためエネルギー密度が高くて望ましい。

【0057】本発明の非水系二次電池に使用する電解液としては、非水系溶媒に溶質（電解質）を溶解したものをを用いることができる。溶質としては、アルカリ金属塩や4級アンモニウム塩などを用いることができる。具体的には、LiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、からなる群から選択される1以上の化合物を用いるのが好ましい。

【0058】非水系溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート、γ-ブチロラクトンなどの環状エステル化合物；1,2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル；クラウンエーテル、2-メチルテトラヒドロフラン、1,2-ジメチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル；ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート等の鎖状カーボネートなどを用いることができる。溶質および溶媒はそれぞれ1種類を選択して使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。これらの中でも非水系溶媒が、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含有するものが好ましい。

【0059】本発明の非水系二次電池に使用するセパレーターの材質や形状は特に制限されない。セパレーターは正極と負極が物理的に接触しないように分離するものであり、イオン透過性が高く、電気抵抗が低いものであるのが好ましい。セパレーターは電解液に対して安定で保液性が優れた材料の中から選択するのが好ましい。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン原料とする多孔性シートまたは不織布を用いて、上記電解液を含浸させることができる。

【0060】非水系電解液、負極および正極を少なくともも有する本発明の非水系電解液二次電池を製造する方法

は、特に限定されず通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。本発明の非水系電解液二次電池には、非水系電解液、負極、正極の他に、必要に応じて、外缶、セパレータ、ガスケット、封口板、セルケースなどを用いることもできる。その製法は、例えば外缶上に負極を乗せ、その上に電解液とセパレータを設け、さらに負極と対向するように正極を乗せて、ガスケット、封口板と共にかしめて電池にすることができる。電池の形状は特に制限されず、シート電極およびセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ベレット電極およびセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ベレット電極およびセパレータを積層したコインタイプ等に行うことができる。

【0061】

\*

電極用炭素材料 No.	黒鉛原料		処理条件			電極用炭素材料の物性									
	種類	処理量	装置	ロータ周速度 (n/秒)	処理時間 (分)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	d002 (nm)	BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	タッブ密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Lc (nm)	真密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	ラマン R 値	ラマン 1580 半値幅 ( $\text{cm}^{-1}$ )	平均円形度	ラマン G 値
1(本発明)	A	100g	a	60	3	18.8	0.336	10.0	0.83	>100	2.26	0.29	22.6	0.944	—
2(本発明)	A	100g	a	60	5	8.9	0.336	11.1	0.85	>100	2.23	0.29	24.0	—	—
3(本発明)	A	100g	a	80	3	14.5	0.336	12.0	0.78	>100	2.28	0.29	23.0	—	—
4(本発明)	A	100g	a	100	5	5.0	0.336	17.6	0.82	>100	2.22	0.45	23.3	0.971	—
5(本発明)	B	100g	a	80	3	15.4	0.336	7.4	0.81	>100	2.27	0.30	21.9	—	—
6(本発明)	B	100g	a	100	5	5.4	0.336	15.0	0.77	>100	2.27	0.44	24.0	0.943	—
7(本発明)	D	500g	b	70	3	18.4	0.336	7.1	0.93	>100	2.26	0.28	21.3	—	—
8(本発明)	E	500g	b	70	4	15.9	0.336	7.4	0.98	>100	2.27	0.28	21.4	0.948	—
9(本発明)	F	90g	a	70	3	17.5	0.336	7.6	0.82	>100	2.28	0.26	23.0	0.945	1.9
10(本発明)	F	90g	a	95	3	10.0	0.336	12.1	0.81	>100	2.28	0.33	23.4	0.960	1.5
11(本発明)	F	600g	b	70	3	19.2	0.336	6.6	0.83	>100	2.26	0.25	22.5	0.945	—
12(本発明)	F	800g	b	95	3	10.1	0.336	10.8	0.80	>100	2.26	0.28	21.8	0.960	—
13(本発明)	F	90g	a	85	1	18.1	0.336	6.8	0.76	>100	2.28	0.22	22.3	—	2.4
14(本発明)	G	90g	a	66	3	18.0	0.336	6.7	0.83	>100	2.28	0.23	26.1	—	2.2
15(本発明)	H	90g	a	65	6	17.4	0.336	8.4	0.95	>100	2.26	0.26	28.0	—	2.1
16	A	60kg/hr	c	120	通過	15.3	0.336	9.3	0.47	>100	2.28	0.16	21.5	0.938	—
17	A	150kg/hr	c	104	通過	20.5	0.336	7.4	0.66	>100	2.26	0.15	21.6	—	3.5
18	C	—	—	—	—	18.8	0.336	6.7	0.71	>100	2.27	0.24	21.0	—	—

(注) 装置 a : (株) 奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステム N H S - 1 型

装置 b : (株) 奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステム N H S - 3 型

装置 c : (株) ターボ工業社製の T - 4 0 0 型ターボミル (4 J 型)

【0064】(実施例2) 表2に記載される炭素材料3kgと石油系タール1kgを、(株) マツボー社製のM20型レーディゲミキサー(内容積20リットル)に投入し、混練を行った。続いて、窒素雰囲気下にて700℃まで昇温して脱タール処理した後に、1300℃まで昇温して熱処理を行った。得られた熱処理物をピンミル

にて解砕し、粗粒子を除く目的で分級処理を行い、最終的に13種類の電極用複層構造炭素材料を調製した。調製した13種類の電極用複層構造炭素材料の物性を後述する測定方法により測定した結果を表2に示す。

【0065】

【表2】

電極用 複層構造炭素 材料 No.	原料とした 炭素材料	電極用複層構造炭素材料の物性					
		ラマン R値	ラマン1580 半値幅 ( $\text{cm}^{-1}$ )	タップ 密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	被覆率 (重量%)
1 (本発明)	電極用炭素材料 1	0.33	26.0	0.90	3.6	19.2	4.4
2 (本発明)	電極用炭素材料 5	0.35	27.8	0.93	3.3	20.5	4.5
3 (本発明)	電極用炭素材料 7	0.43	30.4	0.97	3.0	22.4	8.0
4 (本発明)	電極用炭素材料 8	0.41	31.9	0.88	3.3	18.7	5.5
5 (本発明)	電極用炭素材料 9	0.28	30.5	0.93	3.0	22.2	5.0
6 (本発明)	電極用炭素材料 10	0.29	30.4	0.98	4.3	14.7	4.9
7 (本発明)	電極用炭素材料 11	0.37	29.9	0.95	2.6	22.7	4.9
8 (本発明)	電極用炭素材料 12	0.42	32.4	0.95	3.7	14.3	5.0
9 (本発明)	電極用炭素材料 13	0.27	29.5	0.87	3.0	24.1	5.0
10 (本発明)	電極用炭素材料 14	0.28	30.0	0.95	2.5	21.9	4.9
11 (本発明)	電極用炭素材料 15	0.37	30.0	0.95	3.3	19.0	4.9
12	電極用炭素材料 18	0.24	25.0	0.80	3.6	19.8	4.9
13	黒鉛原料 C	0.30	28.4	0.81	3.0	26.8	4.5

【0066】実施例1および2で用いた黒鉛材料の詳細 \* 【0067】  
を以下の表3に示す。 \* 【表3】

黒鉛 原料	由 来	d002 (nm)	Lc (nm)	ラマン R値	ラマン1580 半値幅 ( $\text{cm}^{-1}$ )	タップ 密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	真密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
A	石油系人造黒鉛	0.338	>100	0.15	21.6	0.58	2.26	27.1
B	天然黒鉛	0.336	>100	0.19	21.2	0.70	2.27	26.8
C	天然黒鉛	0.336	>100	0.24	21.0	0.71	2.27	18.6
D	天然黒鉛	0.336	>100	0.13	21.0	0.48	2.27	28.7
E	天然黒鉛	0.336	>100	0.15	19.6	0.75	2.27	61.1
F	石油系人造黒鉛	0.336	>100	0.13	19.1	0.44	2.26	36.7
G	石油系人造黒鉛	0.336	>100	0.09	22.9	0.52	2.26	26.3
H	石油系人造黒鉛	0.336	>100	0.05	21.0	0.47	2.25	100.0

【0068】実施例1および2で調製した炭素材料の物 30  
性測定方法を以下に示す。

#### (1) X線回折

電極用炭素材料に約15%のX線標準高純度シリコン粉末を加えて混合し、得られた混合物を試料セルに詰め、グラファイトモノクロメーターで単色化したCuK $\alpha$ 線を線源として反射式ディフラクトメーター法によって広角X線回折曲線を測定し、学振法を用いて面間隔(d002)および結晶子サイズ(Lc)を求めた。

#### (2) ラマン分析

日本分光社製NR-1800を用いてラマンスペクトル 40  
分析を行った。分析は、波長514.5nmのアルゴンイオンレーザー光を用い、レーザーパワーを30mWに設定し、露光時間を75秒に設定して行った。レーザーパワーは、光源部において30mW、測定試料部においては光源試料部間光路でのレーザー光減衰により18mWであった。測定セルへの試料充填は、電極用炭素材料を自然落下させることで行い、測定はセル内のサンプル表面にレーザー光を照射しながらセルをレーザー光と垂直な面内で回転させながら行った。得られたラマンスペクトルの1580 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークPAの強度IA、 50

1360 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークPBの強度IBを測定し、その強度比( $R=IB/IA$ )と1580 $\text{cm}^{-1}$ の付近のピークの半値幅を測定した。また、1580 $\text{cm}^{-1}$ の付近のピークPAの面積(1480~1680 $\text{cm}^{-1}$ の積分値)をYA、1360 $\text{cm}^{-1}$ の付近のピークPBの面積(1260~1460 $\text{cm}^{-1}$ の積分値)をYBとし、その面積比の値 $G=YA/YB$ を測定した。

#### 【0069】(3) タップ密度

粉体密度測定器((株)セイシン企業社製タップデンサーKYT-3000)を用い、電極用炭素材料が透過する篩として目開き300 $\mu\text{m}$ の篩を使用し、20 $\text{cm}^3$ のタップセルに粉体を落下させてセルを満杯に充填した後、ストローク長10mmのタップを1000回行って、その時のタップ密度を測定した。

#### (4) 真密度

0.1%界面活性剤水溶液を使用し、ピクノメーターによる液相置換法によって測定した。

#### (5) BET比表面積

大倉理研社製AMS-8000を用い、予備乾燥のために350℃に加熱し、15分間窒素ガスを流した後、窒素ガス吸着によるBET1点法によって測定した。

## (6) 平均粒径

界面活性剤であるポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノラウレート(20)の2体積%水溶液(約1ml)を電極用炭素材料に混合し、イオン交換水を分散媒としてレーザ回折式粒度分布計(堀場製作所製LA-700)にて体積基準の平均粒径(メジアン径)を測定した。

## 【0070】(7) 平均円形度

フロー式粒子像分析装置(東亜医用電子社製FPIA-2000)を使用し、円相当径による粒径分布の測定および円形度の算出を行った。分散媒としてイオン交換水を使用し、界面活性剤としてポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノラウレートを使用した。円相当径とは、撮像した粒子像と同じ投影面積を持つ円(相当円)の直径であり、円形度とは、相当円の周囲長を分子とし、撮像された粒子投影像の周囲長を分母とした比率である。測定した全粒子の円形度を平均し、平均円形度とした。

## 【0071】(8) 複層構造炭素材料の被覆率

複層構造炭素材料の被覆率は次式より求めた。

$$\text{【数3】被覆率(重量\%)} = 100 - (K \times D) / (N \times (K + T)) \times 100$$

上式において、Kは炭素材料の重量(kg)、Tは石油系タールの重量(kg)、Dは混練物の脱タール処理(第2工程)前の重量(kg)、Nは熱処理(第3工程)後の熱処理物の回収量(kg)を表す。

【0072】(実施例3) 調製した炭素材料を用いて半電池を作成して、充放電性を試験した。

## (1) 半電池の作成

炭素材料5gに、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)のジメチルアセトアミド溶液を固形分換算で10重量%加えたものを攪拌し、スラリーを得た。このスラリーをドメ

クターブレード法で銅箔上に塗布し、80℃で予備乾燥を行った。さらに電極密度が1.4g/cm<sup>3</sup>または1.5g/cm<sup>3</sup>となるようにロールプレス機により圧密化させたのち、直径12.5mmの円盤状に打ち抜き、110℃で減圧乾燥をして電極とした。しかる後に、電解液を含浸させたセパレーターを中心に電極とリチウム金属電極とを対向させたコインセルを作成し、充放電試験を行った。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比2:8の比率で混合した溶媒に過塩素酸リチウムを1.5mol/リットルの割合で溶解させたものを使用した。

## 【0073】(2) 不可逆容量の測定

電流密度0.16mA/cm<sup>2</sup>で0Vまで充電(電極へのリチウムイオンドーピング)を行い、次いで電流密度0.33mA/cm<sup>2</sup>で1.5Vまで放電(電極からのリチウムイオン脱ドーピング)させたときの一回目の充電容量から一回目の放電容量を引いた値を不可逆容量とした。

(3) 放電容量及び放電レート特性(急速放電特性)の測定

電流密度0.16mA/cm<sup>2</sup>での0Vまでの充電および電流密度0.33mA/cm<sup>2</sup>での1.5Vまでの放電を3回繰り返し、その際の3回目の放電容量を「放電容量」とした。次に、充電を電流密度0.16mA/cm<sup>2</sup>で0Vまで行い、放電をそれぞれ電流密度2.8mA/cm<sup>2</sup>、5.0mA/cm<sup>2</sup>で1.5Vまで行い、得られた容量をそれぞれの電流密度2.8mA/cm<sup>2</sup>及び5.0mA/cm<sup>2</sup>における放電容量とし、急速放電特性の指標とした。これらの試験結果をまとめて以下の表4に示す。

## 【0074】

【表4】

炭素材料	電極密度 (g/cm <sup>3</sup> )	初回 不可逆容量 (mAh/g)	0.33mA/cm <sup>2</sup> 放電容量 (mAh/g)	2.8mA/cm <sup>2</sup> 急速放電容量 (mAh/g)	5.0mA/cm <sup>2</sup> 急速放電容量 (mAh/g)
電極用炭素材料 No. 1 (本発明)	1.4	33	348	340	287
電極用炭素材料 No. 5 (本発明)	1.4	32	347	337	292
電極用炭素材料 No. 8 (本発明)	1.4	30	350	345	321
電極用炭素材料 No. 17	1.4	30	356	354	268
電極用複層構造炭素材料 No. 1 (本発明)	1.5	26	351	345	283
電極用複層構造炭素材料 No. 2 (本発明)	1.5	25	345	349	313
電極用複層構造炭素材料 No. 3 (本発明)	1.5	18	348	341	315
電極用複層構造炭素材料 No. 4 (本発明)	1.5	24	341	340	321
電極用複層構造炭素材料 No. 5 (本発明)	1.5	19	342	342	323
電極用複層構造炭素材料 No. 6 (本発明)	1.5	26	342	342	332
電極用複層構造炭素材料 No. 7 (本発明)	1.5	17	348	343	319
電極用複層構造炭素材料 No. 8 (本発明)	1.5	23	349	348	327
電極用複層構造炭素材料 No. 9 (本発明)	1.5	17	344	343	307
電極用複層構造炭素材料 No. 10 (本発明)	1.5	25	345	344	313
電極用複層構造炭素材料 No. 11 (本発明)	1.5	22	349	347	337
電極用複層構造炭素材料 No. 12	1.5	26	332	325	253
電極用複層構造炭素材料 No. 13	1.5	28	343	333	259

【0075】(実施例4) 実施例1で調製した電極用炭素材料 No. 11 を使用し、(株)セイシン企業社製風

力分級機「MC-100」を使用して、微粉25重量%、粗粉22重量%をそれぞれ除去する条件で分級して、分級後の平均粒径=20.8 $\mu$ m、d002=0.336nm、BET比表面積=5.3m<sup>2</sup>/g、タップ密度=0.82g/cm<sup>3</sup>、Lc>100nm、真密度=2.26g/cm<sup>3</sup>、ラマンR値=0.25、ラマン1580半値幅=22.0cm<sup>-1</sup>の物性を有する電極用炭素材料を得た。次いで、この電極用炭素材料を使用した以外は、実施例2と同様に実験を行って、以下の物性を有する電極用複層構造炭素材料を得た。ラマンR値=0.37、ラマン1580半値幅=29.5cm<sup>-1</sup>、タップ密度=0.99g/cm<sup>3</sup>、BET比表面積=2.3m<sup>2</sup>/g、平均粒径=24.6 $\mu$ m、被覆率=4.9重量%。上記で得られた複層構造炭素材料を使用した以外は、実施例3と同様にして半電池を作成して、充放電性を試験した。その結果、電極密度=1.5g/cm<sup>3</sup>、初回不可逆容量=17mAh/g、0.33A/\*

\*cm<sup>3</sup>放電容量=352mAh/g、2.8mA/cm<sup>3</sup>急速放電容量=351mAh/g、5.0mA/cm<sup>3</sup>急速放電容量=334mAh/g、と良好な特性を示した。

【0076】

【発明の効果】本発明の電極用炭素材料、または、電極用複層構造炭素材料を用いた電池は、容量(0.33mA/cm<sup>3</sup>放電容量)が大きく、初期サイクルに認められる不可逆容量が小さく、サイクルの容量維持率が優れているという特徴を有する。さらに特に急速充放電性、(5.0mA/cm<sup>3</sup>急速放電容量)が大きく改良される。また、高温下で放置したときの電池の保存性および信頼性が高く、低温における放電特性も優れている。したがって、本発明の電極用炭素材料および複層構造炭素材料は、リチウム電池をはじめとする電池の製造に有効に利用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G046 CA00 CA05 CA06 CA07 CB02  
CB08 CB09 CC01  
SH003 AA02 AA03 BA01 BB01 BB02  
BB12 BC05 BD00 BD02 BD03  
BD05  
SH029 AJ02 AJ03 AJ04 AK03 AK05  
AK06 AL06 AL07 AM01 AM02  
AM03 AM04 AM05 AM06 AM07  
BJ02 BJ03 BJ14 CJ02 DJ16  
DJ17 HJ02 HJ05 HJ07 HJ08  
HJ13

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第1区分  
 【発行日】平成16年9月24日(2004.9.24)

【公開番号】特開2000-340232(P2000-340232A)  
 【公開日】平成12年12月8日(2000.12.8)  
 【出願番号】特願平11-327768  
 【国際特許分類第7版】

H 0 1 M 4/58

C 0 1 B 31/02

H 0 1 M 10/40

【F I】

H 0 1 M 4/58

C 0 1 B 31/02 1 0 1 B

H 0 1 M 10/40 Z

【手続補正書】

【提出日】平成15年9月10日(2003.9.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

広角X線回折法による(002)面の面間隔( $d_{002}$ )が0.337 nm未満、結晶子サイズ( $L_c$ )が90 nm以上、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける $1580\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度に対する $1360\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度比であるR値が0.20以上、かつタッブ密度が $0.75\text{ g/cm}^3$ 以上であることを特徴とする電極用炭素材料。

【請求項2】

真密度が $2.21\text{ g/cm}^3$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載の電極用炭素材料。

【請求項3】

BE T比表面積が $18\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることを特徴とする請求項1または2に記載の電極用炭素材料。

【請求項4】

平均粒径が $2\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電極用炭素材料。

【請求項5】

アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける $1580\text{ cm}^{-1}$ のピークの半値幅が $20\text{ cm}^{-1}$ 以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電極用炭素材料。

【請求項6】

処理前後の平均粒径比が1以下になるように粒径を減じ、かつ、処理によりタッブ密度を高め、かつ、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける、 $1580\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度に対する $1360\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度比であるR値が処理により1.5倍以上となるような力学的エネルギー処理を行うことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の電極用炭素材料の製造方法。

【請求項7】

力学的エネルギー処理を、ケーシング内部に多数のブレードを設置したローターを有する装置を用い、そのローターを高速回転させることにより行うことを特徴とする請求項6に

記載の電極用炭素材料の製造方法。

## 【請求項 8】

請求項 1～5 のいずれかに記載の炭素材料を有機化合物と混合した後、該有機化合物を炭素化することによって製造される電極用複層構造炭素材料。

## 【請求項 9】

波長  $5145\text{ cm}^{-1}$  のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1580\sim1620\text{ cm}^{-1}$  の範囲に現れるピークに対する  $1350\sim1370\text{ cm}^{-1}$  の範囲に現れるピークの比で表される R 値が 0.20 以上であり、かつ、タップ密度が  $0.70\text{ g/cm}^3$  以上であることを特徴とする請求項 8 に記載の電極用複層構造炭素材料。

## 【請求項 10】

BET 比表面積が  $10\text{ m}^2/\text{g}$  以下であり、かつ、体積基準平均粒径が  $2\sim70\text{ }\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の電極用複層構造炭素材料。

## 【請求項 11】

請求項 1～5 のいずれかに記載の電極用炭素材料および／または請求項 8～10 のいずれかに記載の電極用複層構造炭素材料を用いた非水系二次電池用電極。

## 【請求項 12】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な炭素質材料を含む負極、正極、および溶質と非水系溶媒とからなる非水系電解液を有する非水系電解液二次電池において、前記炭素質材料の少なくとも一部が請求項 1～5 のいずれかに記載の電極用炭素材料または請求項 8～10 のいずれかに記載の電極用複層構造炭素材料であることを特徴とする非水系二次電池。

## 【請求項 13】

前記溶質が、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  からなる群から選択される 1 以上の化合物であることを特徴とする請求項 12 に記載の非水系二次電池。

## 【請求項 14】

非水系溶媒が環状カーボネートと鎖状カーボネートを含有することを特徴とする請求項 12 または 13 に記載の非水系二次電池。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

本発明の電極用炭素材料は、このような知見に基づいて完成されたものであって、第一に広角 X 線回折法による (002) 面の面間隔 ( $d_{002}$ ) が  $0.337\text{ nm}$  未満、結晶子サイズ ( $L_c$ ) が  $90\text{ nm}$  以上、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける  $1580\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度に対する  $1360\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度比である R 値が 0.20 以上、かつタップ密度が  $0.75\text{ g/cm}^3$  以上であることを特徴とするものであり、第二に本発明は、電極用炭素材料として、上記特性を有する炭素材料を有機化合物と混合した後、該有機化合物を炭素化することで得られる、複層構造炭素材料を用いることを特徴とするものであり、第三にリチウムを吸蔵および放出することが可能な炭素質材料を含む負極、正極、および溶質と有機系溶媒とからなる非水系電解液を有する非水系電解液二次電池において、前記炭素質材料の少なくとも一部が上記特性を有する炭素質材料または複層構造炭素質材料であることを特徴とする非水系二次電池である。また本発明は、処理前後の平均粒径比が 1 以下になるように粒径を減じ、かつ、処理によりタップ密度を高め、かつ、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける、 $1580\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度に対する  $1360\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度比である R 値が処理により 1.5 倍以上となるような力学的エネルギー処理を行うことを特徴とする前記電極用炭素材料の製造方法も提供する。

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

天然黒鉛は、その性状によって、鱗片状黒鉛 (Flake Graphite)、鱗状黒鉛 (Crystalline (Vein) Graphite)、土壌黒鉛 (Amorphous Graphite) に分類される (「粉粒体プロセス技術集成」 (株) 産業技術センター、昭和 49 年発行) の黒鉛の項、および「HANDBOOK OF CARBON, GRAPHITE, DIAMOND AND FULLERENES」 (Noyes Publications 発行) 参照)。黒鉛化度は、鱗状黒鉛が 100% で最も高く、これに次いで鱗片状黒鉛が 99.9% で高いが、土壌黒鉛は 28% と低い。天然黒鉛である鱗片状黒鉛は、マダガスカル、中国、ブラジル、ウクライナ、カナダ等に産し、鱗状黒鉛は、主にスリランカに産する。土壌黒鉛は、朝鮮半島、中国、メキシコ等を主な産地としている。これらの天然黒鉛の中で、土壌黒鉛は一般に粒径が小さいうえ、純度が低い。これに対して、鱗片状黒鉛や鱗状黒鉛は、黒鉛化度や不純物量が低い等の長所があるため、本発明において好ましく使用することができる。

## 【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

原料とする炭素質粉末の真密度が  $2.25 \text{ g/cm}^3$  未満で結晶性がそれほど高くない場合には、力学的エネルギー処理を行った後に、さらに結晶性を高める熱処理を行うことが好ましい。熱処理は  $2000^\circ\text{C}$  以上で行うのが好ましく、 $2500^\circ\text{C}$  以上で行うのがより好ましく、 $2800^\circ\text{C}$  以上で行うのがさらに好ましい。このような力学的エネルギー処理を行うことによって、黒鉛質粒子または炭素質粒子は、全体的には高結晶性を維持したまま、粒子の表面近傍のみが粗くなり歪みおよびエッジ面の露出した粒子となる。このことでリチウムイオンの出入りできる面が増加することとなり高電流密度においても高い容量を持つことになる。